ÜBER KONDENSATIONSPRODUKTE VON PHOSPHATEN, ARSENATEN ODER NITRATEN DER ALKALIEN MIT CHROMATEN ODER SULFATEN DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 2. MAI 1894

VON

ISRAEL MOZKIN

AUS KIEW (RUSSLAND).

OPPONENTEN: Herr cand. phil. MAX GINSBERG.
„ cand. phil. FRANZ WESTPHAL.
„ Dr. phil. PAUL MICHAELIS.

BERLIN.
C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).
Linkstrasse 16.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0078

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	7
I. Teil. Verbindungen, die CrO_3 und As_2O_5 enthalten	8
I. Abschnitt. Kalihaltige Verbindungen	9
Versuch I. 1 Mol. $KH_2AsO_4 + 1$ Mol. CrO_3	—
Versuch II. 1 Mol. $As_2O_5 + 1$ Mol. $K_2Cr_2O_7$	11
Versuch III. 2 Mol. $As_2O_5 + 1$ Mol. $K_2Cr_2O_7$	12
II. Abschnitt. $(NH_4)_2O$-haltige Verbindungen	20
Versuch IV. 1 Mol. $As_2O_5 + 1$ Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$	—
Versuch V. 1 Mol. $CrO_3 + 1$ Mol. $NH_4H_2AsO_4$	24
III. Abschnitt. Na_2O-haltige Verbindungen	28
Versuch VI. 1 Mol. $CrO_3 + 1$ Mol. NaH_2AsO_4	—
II. Teil. Verbindungen, die CrO_3 und P_2O_5 enthalten	30
I. Abschnitt. K_2O-haltige Verbindungen	—
Versuch VII. 1 Mol. $P_2O_5 + 1$ Mol. $K_2Cr_2O_7$	—
Versuch VIII. $1^1/_2$ Mol. $P_2O_5 + 1$ Mol. $K_2Cr_2O_7$	31
II. Abschnitt. $(NH_4)_2O$-haltige Verbindungen	33
Versuch IX. 1 Mol. $P_2O_5 + 1$ Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$	—
Versuch X. 1 Mol. $CrO_3 + 1$ Mol. $NH_4H_2PO_4$	36
Versuch XI. Synthese	38
III. Teil. Verbindungen, die SO_3 und As_2O_5 enthalten	39
I. Abschnitt. K_2O-haltige Verbindungen	—
Versuch XII. 1 Mol. $H_2SO_4 + 2$ Mol. KH_2AsO_4	41
Versuch XIII. 2 Mol. $H_2SO_4 + 2$ Mol. KH_2AsO_4	44
II. Abschnitt. Na_2O-haltige Verbindungen	46
Versuch XIV. 1 Mol. $H_2SO_4 + 2$ Mol. NaH_2AsO_4	—
Versuch XV. 2 Mol. $H_2SO_4 + 2$ Mol. NaH_2AsO_4	—
III. Abschnitt. $(NH_4)_2O$-haltige Verbindungen	48
Versuch XVI. 1 Mol. $H_2SO_4 + 2$ Mol. $NH_4H_2AsO_4$	—

Versuch XVII. 2 Mol. $H_2SO_4 + 2$ Mol. $NH_4H_2AsO_4$. 50
IV. Teil. Verbindungen, die SO_3 und P_2O_5 enthalten . . . 51
I. Abschnitt. K_2O-haltige Verbindungen . . . . . —
Versuch XVIII. 1 Mol. $H_2SO_4 + 2$ Mol. KH_2PO_4 . 52
Versuch XIX. 1 Mol. $P_2O_5 + 1$ Mol. K_2SO_4 . . . —
II. Abschnitt. $(NH_4)_2O$-haltige Verbindungen 53
Versuch XX. 1 Mol. $H_2SO_4 + 2$ Mol. $OH_4H_2PO_4$. —
V. Teil. Verhalten der in Teil III und IV beschriebenen Körper bei erhöhter Temperatur und bei der Dialyse 54
VI. Teil. Verbindungen, die N_2O_5 und SO_3 enthalten . . . 62
Versuch XXI. 1 Mol. $H_2SO_4 + 2$ Mol. KNO_3 . . . 64
Versuch XXII. 1 Mol. $H_2SO_4 + 2$ Mol. NH_4NO_3 . 65
Schluss 69

Im Laufe seiner Untersuchungen über die „sog. komplexen Säuren und deren Salze“ hat Friedheim für die „Arsenmolybdate“ nachgewiesen[1], dass nicht nur komplicierte bereits früher bekannt gewesene Körper von der Zusammensetzung

$$3R_2O,As_2O_5,24MoO_3$$
$$3R_2O,As_2O_5,18MoO_3$$
$$3R_2O,As_2O_5,6MoO_3$$

existieren, sondern auch durch Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Monoalkaliarsenat viel einfachere von der empirischen Formel

$$R_2O,As_2O_5,2MoO_3$$

erhalten werden können, deren Konstitution, was experimentell nachgewiesen war

$$O=As\begin{cases}OMoO_2.OR\\OH\\OH\end{cases}$$

ist.

Wie diese Verbindungen als Kondensationsprodukte von Arsensäure mit einfach saurem Molybdat zu betrachten sind, so wurde auch für die anderen angeführten ungleich komplicierteren eine ähnliche Konstitution nachgewiesen. — Am Schluss seiner sechsten Mitteilung über sog. komplexe Verbindungen[2]

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 2, 314.
[2] Zeitschr. anorg. Chem. 4. 297.

spricht derselbe Verfasser die Ansicht aus, „dass die Fähigkeit kompliciert zusammengesetzte Körper zu bilden, zu deren Erklärung der landläufige Begriff von Säure, Basis und Salz nicht ausreicht, sich durchaus nicht nur auf Metallsäuren einerseits, Phosphor-, Arsen-, Kiesel-, Borsäure etc. andererseits beschränkt, sondern dass z. B. Schwefelsäure sich gegen Phosphate und Arsenate nicht anders verhält, wie Molybdänsäure, und dass überhaupt sämtliche mehrbasischen Säuren, bez. die Salze solcher, Verbindungen geben, die nach den bisherigen Anschauungen als „komplexe“ zu betrachten wären, in der That aber nichts anderes sind, als Doppelsalze oder Kondensationsprodukte.“ Die im folgenden mitgeteilten, auf Veranlassung des Herrn Dr. C. Friedheim angestellten Untersuchungen bringen den Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht. —

I. Teil.

Verbindungen, die Chromsäure und Arsensäure enthalten.

Wie oben erwähnt, ist das einfachste Arsenmolybdat

$$K_2O,As_2O_5,2MoO_3+x\ aq$$

oder atomistisch geschrieben

$$O=As\begin{cases}OMoO_2.OK\\OH\\OH\end{cases} + \frac{x-2}{2}\ aq,$$

welches aus aequimolekularen Mengen von Kaliumarsenat und Molybdänsäure direkt darstellbar ist. —

Bei der durch ihre Stellung im periodischen System der Elemente bedingten grossen Aehnlichkeit der Verbindungen des Chroms und Molybdäns schien es wahrscheinlich, dass analoge oder ähnliche Chrom-

säure enthaltende Verbindungen existieren, umsomehr als entsprechende, sich von dem, dem Arsensäureanhydrid analog konstituierten Jodsäureanhydrid ableitende Körper, nämlich, von Blomstrand[1] beschrieben:

$$K_2O,J_2O_5,2\,MoO_3 + 4\,aq$$

und, von Berg[2] dargestellt,

$$K_2O,\ J_2O_5,\ 2\,CrO_3$$

schon bekannt sind.

Erster Abschnitt.

Kalihaltige Verbindungen.

Als in

Versuch I

die Einwirkung von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 untersucht wurde und zu diesem Zwecke die heisse wässrige Lösung von 60 gr. Kaliumarsenat (1 Mol.) mit 324.2 ccm. Chromsäurelösung gemischt (1 ccm. = 0.10 gr. CrO_3) und die tief rot gefärbte Lösung auf dem Wasserbade soweit eingedampft und mit soviel Wasser aufgenommen wurde, dass eine kalt gesättigte Lösung vorlag, krystallisierte über Schwefelsäure reines Kaliumbichromat,

0.1052 gr. enthielten 0.0717 gr. CrO_3[3] = 68.18% CrO_3
ber. 68.13% „

Sodann schieden sich zusammenhängende, harte, wie Kaliumbichromat gefärbte — glänzende

---

[1] Journ. pract. Chem. 40. 316.

[2] Compt. rend. 104, 1514.

[3] Ermittelt durch Destillation mit Salzsäure, Auffangen des entwickelten Chlores in KJ und Titration des ausgeschiedenen Jods mittels Thiosulfats.

Im vorliegenden Falle verbraucht, 44.38 ccm. Thiosulfat (1 ccm. = 0.00161 gr. CrO_3).

Krystallkrusten, die durch Centrifugieren von der syrupösen Mutterlauge befreit, nach dem Zerreiben abgepresst und an der Luft getrocknet wurden.

Analysenergebnis[1]:

Angew. Subst.	Gefunden:	in Proc.	Molek. Verh.	Berechnet für	in Proc.
1.2320 gr.	0.5148 gr. K_2SO_4	22.57% K_2O	0.2401	2 K_2O	22.43
„	0.4621 gr $Mg_2As_2O_7$	27.82 As_2O_5	0.1209	As_2O_5	27.46
„	0.4481 gr. Cr_2O_3	47.80 CrO_3	0.4752	4 CrO_3	47.97
aus der Differenz		1.81 H_2O	0.106	H_2O	2.14
		100.00			100.00

Der erhaltene Körper entspricht also der Formel:

$$2\ K_2O, As_2O_5, 4\ CrO_3 + aq.$$

Die hinterbliebene dunkel gefärbte Mutterlauge krystallisierte nicht und enthielt einen bedeutenden Ueberschuss von Arsensäure. —

Die Chromsäure zeigt also insofern ein von demjenigen der Molybdänsäure abweichendes Verhalten, als bei der Einwirkung von 1 Mol. Chromsäure auf 1 Mol. Kaliumarsenat nicht eine dem Körper $K_2O, As_2O_5, 2\ MoO_3$ entsprechende Verbindung ensteht, sondern sich nur eine solche von der Zusammensetzung $2\ K_2O, As_2O_5, 4\ CrO_3$ bildet, die allerdings auch

---

[1] Methode der Analyse: Die Substanz wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, durch Kochen mit schwefliger Säure reduciert, unter Druck durch Schwefelwasserstoff As_2S_3 gefällt, dieses nach dem Abfiltrieren in Ammoniak gelöst, die Lösung zur Trocknis eingedampft, mit rauchender Salpetersäure oxydiert und durch Magnesiamischung $MgNH_4AsO_4$ abgeschieden, welches in üblicher Weise in $Mg_2As_2O_7$ verwandelt wurde.

Das Filtrat von As_2S_3 wurde ganz eingedampft, Chromoxyd mit Ammoniak gefällt und als solches bestimmt. Im Filtrate von Chromoxyd wurde das Kali als Kaliumsulfat bestimmt.

schon ein Analogon in der, bei der Einwirkung von 1 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. Kaliumarsenat, als Nebenprodukt, entstehenden: $2\,K_2O$, As_2O_5, $4\,MoO_3$ hat.

Da nun von Friedheim nachgewiesen worden ist[1], dass es für den Erfolg gleichgültig ist, ob man Kaliumarsenat und Molybdänsäure, oder Kaliummolybdat und Arsensäure in aequimolekularen Mengen zusammenbringt, wurde auch hier in

Versuch II

die Einwirkung von 1 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ untersucht.

67.3 gr. Kaliumbichromat (1 Mol.) wurde in Wasser gelöst mit 432 gr. Arsensäurelösung (1 ccm. = 0.12154 gr. As_2O_5) versetzt und bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft.

Es krystallisierte zunächst wieder unverändertes Kaliumbichromat aus, sodann ebendasselbe mit etwas Arsensäure verunreinigt, und schliesslich entstand, ebenso gefärbt wie oben erwähnt, die neue Verbindung, diesmal wasserfrei.

Analysenergebnis:

Angew. Substanz	Gefunden	in Proc.	Mol. Verh.	Berechnet für	in Proc.
0.8444 gr.	0.3552 gr. K_2SO_4	22.72 K_2O	0.2416	2 K_2O	22.92
„	0.3211 gr. $Mg_2As_2O_7$	28.21 As_2O_5	0.1226	As_2O_5	28.04
„	0.3157 gr. Cr_2O_3	49.12 CrO_3	0.4887	4 CrO_3	49.04
		100.00			100.00

Vergleicht man die Ergebnisse beider Versuche mit einander, so ergiebt sich also, dass die Verbindung

[1] Zeitschrift anorg. Chem. II. 372.

$$2K_2O, As_2O_5, 4CrO_3$$
$$\text{oder } 2K_2O, As_2O_5, 4CrO_3 + aq$$

nur bei Gegenwart freier Arsensäure entstehen kann, denn aus Kaliumarsenat und Chromsäure im Verhältnis:

$$2KH_2AsO_4 : 2CrO_3 \quad (K_2O : As_2O_5 : 2CrO_3)$$

bildet sich zunächst Bichromat, dann die neue Verbindung und freie Arsensäure, und aus Kaliumbichromat und Arsensäure im Verhältnis $K_2Cr_2O_7 : As_2O_5$ ($K_2O : As_2O_5 : 2CrO_3$) schied sich zunächst Kaliumbichromat unverändert aus, bevor die neue Verbindung entstand. Es war also zu erwarten, dass bei einem genügenden Ueberschuss von Arsensäure eine direkte Bildung aus Kaliumbichromat eintreten würde, weswegen in

Versuch III

2 Mol. As_2O_5 mit 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$

und zwar 100 gr. Kaliumbichromat (1 Mol.) und 155 gr. Arsensäure (2 Mol.) zusammengebracht wurden: Es bildete sich in der That nach Koncentration auf ca. 450 ccm. ohne Nebenprodukte die neue Verbindung.

Angewendete Substanz	Gefunden	in Proc.	Berechnet für	Berechnet in Proc.
a) 1.1987 gr.	0.4892 gr. K_2SO_4	22.06 K_2O	2 K_2O	22.43
b) 1.3313 gr.	0.5556 gr. „	22.54 „	„	„
a) 1.1987 gr.	0.4710 gr $Mg_2As_2O_7$	29.15 As_2O_5	As_2O_5	27.46
b) 1.3313 gr.	0.5072 „ „	27.51 „	„	„
a) 1.1987 gr.	0.4312 gr. Cr_2O_3	47.28 CrO_3	4 CrO_3	47.97
b) 1.3313 gr.	0.4830 „ „	47.67 „	„	„
a) aus der Differenz		1.51 H_2O	H_2O	2.14
b) „		2.23 „	„	
		a) 100.00		100.00
		b) 100.00		

Ausserdem wurde in einem folgenden Anschuss der Körper wieder wasserfrei erhalten:

1.4959 gr. Subst. geben 0.6254 gr. K_2SO_4 = 22.58% K_2O
" " " 0.5701 gr. $Mg_2As_2O_7$ = 28.30% As_2O_5
" " " 0.5456 gr. Cr_2O_3 = 49.17% CrO_3
100.05.

Eigenschaften und Konstitution der Verbindung $2K_2O,As_2O_5,4CrO_3$

Das specifische Gewicht der wasserhaltigen Verbindung wurde in Benzol bei der Temperatur von 24° zu 2.2536 bestimmt.

Versucht man dieselbe, gleichgültig, ob wasserfrei oder nicht, aus Wasser umzukrystallisieren, so bildete sich zunächst Kaliumbichromat:

0.0656 gr. Subst. geben 0.0447 gr. CrO_3 = 68.20% CrO_3

Darauf krystallisiert die unveränderte Verbindung:

1.1264 gr. Subst. geben 0.4701 gr. K_2SO_4 = 22.55% K_2O
ber. 22.43% "

und es hinterbleibt in der Mutterlauge überschüssige Arsensäure.

Krystallisiert man dagegen aus Arsensäure um, so krystallisiert ohne andere Nebenprodukte das unveränderte Salz aus.

Die neue Verbindung kann kein Doppelsalz von Kaliumtetrachromat und Kaliumarsenat sein, denn in diesem Falle müsste sie 2 Mol. Wasser enthalten. Es könnten ja nur

$$2K_2O,As_2O_5,4CrO_3 + 2aq = 2KH_2AsO_4 + K_2O,4CrO_3$$

sein. —

Ueber ihre Natur gewinnt man aber an der Hand dieser Thatsachen in folgender Weise sofort eine klare Vorstellung:

Sie entsteht aus Kaliumbichromat und überschüssiger Arsensäure, also in ganz analoger Weise, wie aus dem ersteren und überschüssiger Chromsäure Kaliumtrichromat gebildet wird[1]

$$KO—CrO_2—O—CrO_2—OK + CrO_3$$
$$= KO—CrO_2—O—CrO_2—O—CrO_2.OK$$

wird hier im Sinne der Gleichung

$$KO—CrO_2—O—CrO_2—OK + OAs(OH)_3$$
$$= KO—CrO_2—O—CrO_2—OAs\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix} + H_2O$$

ein Kaliumtrichromat gebildet, in dem ein Chromsäurerest durch Arsensäure ersetzt ist!

Die Aehnlichkeit in der Natur beider Körper kommt aber auch in ihrem Verhalten zum Ausdruck: Wird das Trichromat mit Wasser benetzt, so geht es nach Bothe[2] sofort in Dichromat über:

$$KO—CrO_2—O—CrO_2—O—CrO_2—OK + H_2O$$
$$= KO—CrO_2—O—CrO_2—OK + CrO_3 + H_2O$$

ebenso die neue Verbindung:

$$\begin{matrix}OCrO_2.OCrO_2.OK\\OAsOK\\OH\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}OH\\OAsOH\\OH\end{matrix} + KO—CrO_2—O—CrO_2—OK.$$

Sie hat also die Konstitution

$$\begin{matrix}OH\\OAsOK\\OCrO_2.O.CrO_2OK\end{matrix}$$

und kann als Kondensationsprodukt von 1 Mol. Monokaliumarsenat $\begin{matrix}OH\\OAsOH\\OK\end{matrix}$ und

[1] E. Jäger u. Krüss, Ber. XXII, 2040.
[2] Journ. pract. Chem. 46, 184.

1 Mol. des hypothetischen sauren Kaliumdichromats $HO—CrO_2—O—CrO_2—OK$, welches in fester Form zwar unbekannt, in wässriger Lösung aber existieren kann, betrachtet werden.

Der wasserfreie Körper ist dann die dem Arsensäureanhydrid entsprechende Anhydroverbindung

$$\begin{array}{c} OK \\ OAsOCrO_2.OCrO_2.OK \\ \diagdown\!\!\diagup O \\ OAsOCrO_2.OCrO_2.OK \\ OK \end{array}$$

Mit Wasser zersetzt sie sich im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} OH \\ OAsOK \\ OCrO_2.\ OCrO_2.OK \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} OH \\ OAsOK \\ OH \end{array} + \begin{array}{l} CrO_2.OK \\ \diagdown\!\!\diagup O \\ CrO_2.OK \end{array}$$

und erst wenn genügend Arsensäure gebildet ist, also die im Versuch III eingehaltenen Bedingungen vorhanden sind, entsteht der unveränderte Körper. Aus den Komponenten kann er sich natürlich auch erst dann bilden, wenn genügend freie Arsensäure vorhanden ist.

Dieses Verhalten tritt auch deutlich hervor, wenn man

die direkte Synthese

der Verbindung aus

a) 1 Mol. As_2O_5 und 2 Mol. $K_2Cr_2O_7$
oder
b) 2 Mol. K_2HAsO_4 und 4 Mol. CrO_3 $\Big\}$ $=$ $2K_2O,\ As_2O_5, 4CrO_3$

versucht.

In beiden Fällen entsteht Kaliumbichromat, sodann der neue Körper.

Analysenergebnis:

a) $As_2O_5 + 2\ K_2Cr_2O_7$		b) $2\ K_2HAsO_4 + 4\ CrO_3$	
Angewendete Substanz = 1.6574 gr.		Angewendete Subst. = 1.1110 gr.	
Gefunden:	in Proc.	Gefunden:	in Proc.
0.6858 gr. K_2SO_4	22.30 K_2O	0.4623 gr. K_2SO_4	22.47 K_2O
0.6052 gr. $Mg_2As_2O_7$	27.10 As_2O_5	0.4044 gr. $Mg_2As_2O_7$	27.04 As_2O_5
0.6058 gr. Cr_2O_3	48.03 CrO_3	0.4098 gr. Cr_2O_3	48.44 CrO_3
aus der Differenz	2.57 H_2O	aus der Differenz	2.09 H_2O
	100.00		100.00

	Berechnet:	Gefunden: a)	Gefunden: b)
$2\ K_2O$	22.43 %	22.30 %	22.47 %
As_2O_5	27.46 %	27.10 %	27.00 %
$4\ CrO_3$	47.97 %	48.03 %	48.44 %
H_2O	2.14 %	2.57 %	2.09 %
	100.00	100.00	100.00.

Für die Richtigkeit der oben angegebenen Konstitutionsformel und für die dadurch zum Ausdruck gebrachte Annahme, dass für die Existenz der Verbindung die Gegenwart des zweiwertigen sauren Restes OAsOH notwendig ist, spricht ferner

das Verhalten gegen Basen.

Es gelingt nicht, bei Einwirkung von 1 Mol. KOH im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix} OH \\ OAsOK \end{matrix} OCrO_2.O.CrO_2.OK + KOH = OAs \begin{matrix} (OK)_2 \\ OCrO_2.OCrO_2.OK \end{matrix} + H_2O$$

das Wasserstoffatom durch Kali zu ersetzen, vielmehr entsteht stets wie folgt

$$\begin{array}{l} OH \\ OAsOK \\ OCrO_2.O.CrO_2OK \end{array} + KOH = \begin{array}{l} OH \\ OAsOH \\ OK \end{array} + \begin{array}{l} CrO_2OK \\ \diagdown \\ \quad O \\ \diagup \\ CrO_2.OK \end{array}$$

ein Gemenge von Kaliumbichromat und Monokaliumarsenat, und bei Anwendung von 3 Mol. KOH wird das Bichromat in Monochromat verwandelt.

$$\begin{array}{l} OH \\ OAsOK \\ OCrO_2.OCrO_2.OK \end{array} \begin{array}{l} KOH \\ +KOH \\ KOH \end{array} = \begin{array}{l} OH \\ OAsOH \\ OK \end{array} + \begin{array}{l} KO.CrO_2.OK \\ KO.CrO_2.OK. \end{array}$$

Verhalten des Körpers bei höherer Temperatur.

1.9750 gr. Substanz verlieren

bei 55° 0.0104 gr. = 0.54% H_2O
„ 120° 0.0133 gr. = 0.67% „
„ 140° 0.0164 gr. = 0.83% „
„ 180° 0.0217 gr. = 1.09% „
„ 200° 0.0407 gr. = 2.06% „

Unter 100° geht also nur wenig Wasser fort. Das gesamte Wasser ist also als Konstitutionswasser zu betrachten, was mit dem Verhalten des Salzes KH_2AsO_4 übereinstimmt, also ein weiterer Beweis für die Richtigkeit obiger Konstitutionsformel ist.

Dass das eine Mol. Wasser im Körper fester gebunden ist, folgt auch daraus, dass weder beim Stehen an der Luft, noch über conc. Schwefelsäure ein Wasserverlust eintritt[1].

Bei 280° schmilzt der Körper unter Abgabe von Sauerstoff zu einer durchsichtigen Masse und bei Beginn

---

[1] Bei der Einwirkung von 3 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ lässt sich die Lösung, bevor die Krystillisation eintritt, viel weiter einengen, als bei den übrigen beschriebenen Versuchen, was wahrscheinlich durch die grosse Menge Arsensäure bedingt ist.

Es scheiden sich sodann warzenförmige tiefrotgefärbte Aggregate aus, von der Zusammensetzung:

der Rotglut zersetzt sich die Schmelze vollständig unter Bildung von wasserähnlichem arsensaurem Chromoxyd und Kaliumchromat, möglicherweise im Sinne folgender Gleichung:

$$2\ K_2O,\ As_2O_5,\ 4\ CrO_3 = Cr_2As_2O_8 + 2\ K_2CrO_4$$

Wie sich somit ergeben hat, dass auf diesem Wege eine dem einfachsten Arsenmolybdat entsprechende Verbindung

$$\begin{array}{r} O.CrO_2.OK \\ OAs\ OH \\ OH \end{array}$$

nicht zu erhalten ist, so stellte sich auch des weiteren heraus, dass auch bei der

Einwirkung von 3 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4

keine dem bekannten arsenmolybdänsaurem Kali

$$\begin{array}{r} OMoO_2.OMoO_2.OMoO_2.OK \\ OAsOH \\ OH \end{array}$$

entsprechende chromsäurehaltige Verbindung entsteht.

I. Angewendete Substanz=1.3098 gr.

Gefunden:	in Proc.
0.5194 gr. K_2SO_4	= 21.47 K_2O
0.5359 gr. $Mg_2As_2MO_7$	= 30.27 As_2O_5
0.4598 gr. Cr_2O_3	= 45.59 CrO_3
aus der Differenz	= 2.67 H_2O
	100.00

II. Angewendete Substanz=0.7603 gr.

Gefunden:	in Proc.
0.3000 gr. K_2SO_4	= 21.60 K_2O
0.2987 gr. $Mg_2As_2O_7$	= 29.04 As_2O_5
0.2496 gr. Cr_2O_3	= 45.93 CrO_3
aus der Differenz	= 3.37 H_2O
	100.00

Es verhalten sich also:

K_2O	:	As_2O_5	:	CrO_3	:	H_2O =
0.2274	:	0.1262	:	0.4536	:	0.2155
1.8	:	1	:	3.6	:	1.7

Es bildet sich vielmehr auch hier zunächst mit Arsensäure verunreinigtes Kaliumbichromat.

0.8053 gr. Substanz geben:

0.4602 gr. K_2SO_4 = 30.80 % K_2O

0.4227 gr. Cr_2O_3 = 69.42 % CrO_3

100.22

sodann die Verbindung

$2\,K_2O, As_2O_5, 4\,CrO_3 + aq.$

1.2678 gr. Substanz geben:

0.5316 gr. K_2SO_4	=	22.58 % K_2O
0.4562 gr. $Mg_2As_2O_7$	=	26.69 % As_2O_5
0.4878 gr. Cr_2O_3	=	50.15 % CrO_3
Differenz H_2O	=	0.58 % H_2O
		100.00

Der zu hohe Chromsäuregehalt ist dadurch bedingt, dass in der Mutterlauge hier ein grösserer Ueberschuss von Chromsäure vorhanden ist[1].

---

woraus ersichtlich ist, dass in dieser Verbindung etwas zu viel Arsensäure vorhanden ist.

Wenn man in Betracht zieht, dass die Arsensäure nicht als Anhydrid, sondern als Hydrat, vielleicht als H_3AsO_4 dem Salze anhaftet, so ergiebt sich folgendes Verhältnis:

$K_2O : As_2O_5 : CrO_3 : H_2O$

1.8 : 0.9 : 3.6 : 1.4

also für	berechnet:	gefunden:
2 K_2O	21.96%	21.60%
As_2O_5	26.86%	29.04%
4 CrO_3	46.96%	45.93%
2 H_2O	4.28%	3.37%

Es liegt hier vielleicht die Verbindung

$2\,K_2O, As_2O_5, 4\,CrO_3 + 2\,aq,$

der Arsensäure anhaftet, vor.

[1] Bei der Einwirkung von 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ auf 2 Mol. KH_2AsO_4 ergiebt sich, dass die Salze auf einander nicht einwirken. Es krystallisiert vielmehr zunächst Kaliumbichromat, sodann Kaliumarsenat, und bei der Einwirkung von 1 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. K_2CrO_4 bildet sich Bichromat und Arsenat, in beiden Fällen also keine Doppelverbindungen.

Zweiter Abschnitt.

Ammonhaltige Verbindungen.

Verhalten der Ammoniumsalze gegen Chromsäure und umgekehrt.

Als in derselben Weise wie oben geschildert in

Versuch IV

1 Mol. As_2O_5 und 1 Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$

auf einander zur Einwirkung gelangten, und zwar 50 gr. reiner krystallisierter Chromsäure mit 88 ccm. einer titrierten Ammoniaklösung neutralisiert und in diese Lösung 57.2 gr. Arsensäure eingetragen wurden, liess sich die Flüssigkeit bis auf 120 ccm., ohne Anzeichen der Krystallisation zu zeigen, koncentrieren.

Nach längerem Stehen über konc. Schwefelsäure im Vacuum bildete sich zunächst wieder Ammoniumbichromat:

0.5752 gr. Subst. geben 0.4260 gr. Pt. $= 19.70\%(NH_4)_2O$
1.504 „ „ „ 0.0725 „ $Mg_2As_2O_7 = 4.65\%As_2O_5$
„ „ „ „ 0.6564 „ Cr_2O_3 $= 74.60\%CrO_3$
98.95

Es verhalten sich also:

$(NH_4)_2O : As_2O_5 : CrO_3$
15 : 1 : 30

und, nach vierzehntägiger weiterer Koncentration, entstanden grosse tiefrote, glänzende, prismatische Krystalle, die schnell aus der äusserst syrupösen Mutterlauge herausgenommen, in einem Porzellanmörser zerrieben, von der anhaftenden Mutterlauge mittels der Luftpumpe befreit und teils zwischen Asbestpapier (I),

teils unter Luftabschluss auf Thon (II) getrocknet wurden[1].

Die Analyse ergab:

I. In 0.5612 gr. Subst. 0.2869 gr. Pt. = 13.61 % $(NH_4)_2O$
„ 1.1224 „ „ 0.5110gr. $Mg_2As_2O_7$=33.77% As_2O_5
„ „ „ „ 0.4463 gr. Cr_2O_3 = 52.24 % CrO_3
aus der Differenz H_2O = 0.38 % H_2O
100.00

II. In 0.5612 gr. Subst. 0.2847 gr. Pt. = 13.45% $(NH_4)_2O$
„ 1.1224 „ „ 0.5123gr. $Mg_2As_2O_7$=33.82% As_2O_5
„ „ „ „ 0.4469 gr. Cr_2O_3 = 52.30 % CrO_3
aus der Differenz H_2O = 0.43 % H_2O
100.00

Es verhalten sich demnach:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	CrO_3
0.2617	:	0.1469	:	0.5203
2	:	1	:	4

Analyse des auf Thon getrockneten Materials:

III. In 0.7981gr. Subst. 0.3482 gr. $Mg_2As_2O_7$=32.38% As_2O_5

Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
$2(NH_4)_2O$	13.79%	13.61%	13.45%	
As_2O_5	30.59%	33.77%	33.82%	32.38%
$4CrO_3$	53.32%	52.24%	52.30%	
H_2O	2.30%	0.38%	0.43%	
	100.00	100.00	100.00	

Berechnet für:

$2(NH_4)_2O$,	As_2O_5,	$4CrO_3$
14.13%	31.35%	54.62%
100.00		

[1] Methode der Analyse. Die Ammoniakbestimmungen wurden durch Destillation der Substanz mit Natronlauge, Auffangen des übergehenden Ammoniaks in überschüssiger titrierter Schwefelsäure und Rücktitration der nicht gebundenen Säure mit Ammoniak ausgeführt, oder es wurde nach Auffangen in Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid in üblicher Weise verfahren.

Auch hier entsteht also jedenfalls die Verbindung

$$2(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3 + aq$$

allerdings durch Arsensäure verunreinigt, was sich infolge der Syrupskonsistenz der arsensäurehaltigen Mutterlauge und des Einschliessens derselben durch die sehr gross ausgebildeten Krystalle nicht umgehen lässt.

Die verbleibende Mutterlauge enthielt grosse Mengen Arsensäure.

Ebenso wie bei der Kaliverbindung entsteht also aus 1 Mol. Ammoniumbichromat und 1 Mol. Arsensäure nicht der dem Molybdat entsprechende Körper $(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 2CrO_3$, sondern nach Ausscheidung von unverändertem Bichromat: $2(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3$ aus einer stark arsensäurehaltigen Mutterlauge.

Verhalten und Eigenschaften der neuen Verbindung.

Das specifische Gewicht der Verbindung wurde in Benzol bei der Temperatur von 24° zu 1.848 bestimmt.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser zerfällt sie analog der Kaliverbindung zuerst in Ammoniumbichromat,

0.2048 gr. Subst. geben 0.1238 gr. $Cr_2O_3 = 79.42\%\ CrO_3$
berechnet für $(NH_4)_2Cr_2O_7 = 79.43\%$ „

worauf sich nach starker Koncentration aus der arsensäurehaltigen Lauge die unveränderte Verbindung ausscheidet:

0.7754 gr. Subst. geben 0.3222 gr. $Cr_2O_3 = 55.11\%\ CrO_3$
berechnet 53.32% „

Bildungsweise und Verhalten sprechen dafür, dass der Verbindung

$$2(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3 + aq$$

wieder die Konstitution

$$OAs\begin{matrix}OH\\ ONH_4\\ O.CrO_2.OCrO_2.ONH_4\end{matrix}$$

zukommt und dass die Zersetzung mit Wasser, wie folgt, verläuft:

$$OAs\begin{matrix}OH\\ OCrO_2.OCrO_2.O.NH_4\\ ONH_4\end{matrix} + H_2O =$$

$$OAs\begin{matrix}OH\\ OH\\ OH\end{matrix} + O\begin{matrix}ONH_4\\ CrO_2\\ CrO_2\\ ONH_4\end{matrix}$$

Verhalten des Körpers beim Erhitzen.

Beim Erhitzen im Reagenzglas in einem Bade von konc. Schwefelsäure bleibt die Substanz bis 150° unverändert und verliert kein Ammoniak. Ueber 150° beginnt unter Dunkelfärbung eine Reduktion, bei 165° tritt Schwarzfärbung ein und bei 175° Verpuffung, unter Verwandlung in eine graue Masse.

Der mit Wasser ausgelaugte Rückstand liess nichts in Lösung gehen. Mit Soda und Salpeter geschmolzen, bildete sich Chromsäure und Arsensäure.

Es entstand also vielleicht im Sinne folgender Gleichung

$$2\ [2\,(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 4\,CrO_3] =$$

$$Cr_2As_2O_8 + CrO_3 + 3\,H_2O + 6\,O + 4\ NH_3$$

ein Gemenge von arsensaurem Chromoxyd und Chromoxyd. —

Während bei Einwirkung von 1 Mol. Kaliumarsenat auf 1 Mol. Chromsäure derselbe Körper ent-

stand, wie bei Behandlung von 1 Mol. Kaliumbichromat mit 1 Mol. Arsensäure, ergab sich als in

Versuch V

die Einwirkung von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. $NH_4H_2AsO_4$

untersucht wurde, und zu diesem Zwecke 79.5 gr. umkrystallisiertes Ammoniumarsenat (1 Mol.) in Wasser gelöst, zu der Lösung 50 gr. (1 Mol.) krystallisierter Chromsäure gesetzt und auf dem Wasserbade bis auf 80—90 ccm. eingedampft worden war, ein gänzlich anderes Resultat:

Aus der tiefroten Lösung schieden sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure schöne lichtbrechende, stark glänzende, in rosettenförmigen Aggregaten vereinigte prismatische Krystalle, die in oben angegebener Weise behandelt wurden; bei der Analyse ergaben:

Ang. Sub. gr.	Gefunden gr.		%		im Mittel
0.8418	0.4060	Pt.	= 12.85	$(NH_4)_2O$	12.83 %
0.7122	0.3435	„	= 12.82	„	
1.2087	0.3328	$Mg_2As_2O_7$	= 20.42	As_2O_5	20.37 %
1.1213	0.3074	„	= 20.33	„	
1.2087	0.6128	Cr_2O_3	= 66.61	CrO_3	66.69 %
1.1213	0.5691	„	= 66.77	„	
					99.89 %.

Berechnet für:		Gefunden im Mittel:	Molekular-Verhältnis:
$3(NH_4)_2O$	13.11 %	12.83	0.262:3
As_2O_5	19.33 %	20.37	0.0882:1
$8CrO_3$	67.56 %	66.69	0.6643:8
	100.00	99.89	

Statt der erwarteten Verbindung

$2(NH_4)_2O$, As_2O_5, $4CrO_3$+aq.

bildete sich also hier ein Körper von der Zusammensetzung

$$3(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 8CrO_3,$$

der entweder wasserfrei ist, oder 1 Mol. Wasser enthält, was später erörtert werden soll.

Im nächsten Anschluss bildete sich jedoch auch hier die Verbindung $2(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3$, jedoch diesmal mit 1 Mol. Wasser.

Analysenergebnis:

Ang. Sub. Gef.:		pCt.		Mittel
0.4513gr. 0.0597gr.	$(NH_4)_2O$	= 13.29	$(NH_4)_2O$	
0.5120 „ 0.0701 „	„	= 13.70	„	13.66 %
0.5387 „ 0.0753 „	„	= 13.99	„	
1.2407 „ 0.5240 „	$Mg_2As_2O_7$	= 30.61	As_2O_5	30.61 %
„ 0.4978	Cr_2O_3	= 52.72	CrO_3	52.72 %
aus der Differenz	H_2O	= 3.01		3.01 %
				100.00

Eigenschaften und Verhalten der Verbindung $3(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 8CrO_3$.

Das specifische Gewicht wurde in Benzol bei der Temperatur von 24° zu 1.772 bestimmt. Versucht man die Verbindung umzukrystallisieren, so zerfällt sie glatt in Ammoniumbichromat:

0.3195 gr. Substanz geben 0.1926 gr. Cr_2O_3 = 79.21% CrO_3
berechnet für $(NH_4)_2Cr_2O_7$ = 79.45% „

und in die Verbindung

$$2(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3 + aq.$$

Analyse:

In 1.0203 gr. gefunden 0.4068 gr. Cr_2O_3 = 52.38% CrO_3
berechnet 53.32% „

In der Mutterlauge hinterbleibt Chromsäure:

$$3(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 8CrO_3 = 2(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3 + (NH_4)_2O,\ 2CrO_3 + 2CrO_3.$$

Verhalten bei höherer Temperatur.

Die Verbindung bleibt bis 100° vollständig unverändert, verliert bei 120° 0.85 % Wasser und wird bereits bei 130° reduciert. Selbst bei 200° entweicht trotz vollständiger Dunkelfärbung der Substanz kein Ammoniak. Bei 238° tritt Verpuffung ein. Die hinterbleibende graue Masse bestand wieder aus arsensaurem Chromoxyd und Chromoxyd.

$$3(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 8CrO_3 =$$
$$As_2O_5,\ Cr_2O_3 + 3Cr_2O_3 + 12H_2O + 6N.$$

Es ist nun die Konstitution der Verbindung $3(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 8CrO_3$ zu erörtern:

Die Analysenresultate geben keinen Anhalt dafür, ob dieselbe mit 1 Mol. Wasser krystallisiert oder wasserfrei ist, doch scheint aus dem Verhalten bei höherer Temperatur hervorzugehen, dass sie wasserfrei ist und der zu niedrige Ammoniak- und Chromsäuregehalt durch eine Verunreinigung von Arsensäure bedingt ist.

Würde sie ein Doppelsalz von Ammoniumarsenat mit Tetrachromat sein, so müsste sie mindestens 2 Mol. Wasser enthalten, um sich dann im Sinne der Gleichung

$$3(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 8CrO_3$$
$$= (NH_4)_2O,\ 2H_2O,\ As_2O_5 + 2(NH_4)_2O.8CrO_3$$
$$= 2[NH_4H_2AsO_4] + (NH_4)_2O.4CrO_3$$

zerlegen zu lassen.

Da dies nicht der Fall ist, liegt es am nächsten, die Verbindung als

$$ONH_4$$
$$OAsOCrO_2.O.CrO_2.ONH_4$$
$$OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4$$

zu betrachten und sich ihre Bildung so zu denken, dass ebenso, wie der Körper $2(NH_4)_2O$, As_2O_5, $4CrO_3$ nach der Gleichung

$$\begin{matrix} ONH_4 \\ OAsOH \\ OH \end{matrix} + HO\text{-}CrO_2\text{-}O\text{-}CrO_2\text{-}O.NH_4 =$$

$$= \begin{matrix} ONH_4 \\ OAsOCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ OH \end{matrix} + H_2O$$

durch Kondensation von Ammonarsenat mit 1 Mol. saurem Chromat entsteht, sie aus 2 Mol. des letzteren in folgender Weise gebildet wird:

$$\begin{matrix} ONH_4 \\ OAsOH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO\text{-}CrO_2\text{-}O\text{-}CrO_2\text{-}ONH_4 \\ HOCrO_2\text{-}O\text{-}CrO_2\text{-}ONH_4 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} ONH_4 \\ OAsO.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \end{matrix} + \begin{matrix} H.OH \\ H.OH \end{matrix}$$

Beim Umkrystallisieren tritt dann die Zersetzung in Bichromat und Chromsäure und die Verbindung $2(NH_4)_2O$, As_2O_5, $4CrO_3$ im Sinne folgender Gleichung ein:

$$\begin{matrix} ONH_4 \\ OAsOCrO_2.OCrO_2.O.NH_4 \\ OCrO_2.OCrO_2.O.NH_4 \end{matrix} + H.OH =$$

$$\begin{matrix} ONH_4 \\ OAsO.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \end{matrix} + H.OH$$

$$\begin{matrix} ONH_4 \\ OAsOH \\ OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} ONH_4 \\ OAsOH \\ OCrO_2.OCrO_2.ONH_4 \end{matrix} + (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2CrO_3 + H_2O$$

Dritter Abschnitt.

Natronverbindungen.

Dieselben konnten wegen ihrer ungemeinen Löslichkeit nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden.

Wirkte z. B. in

Versuch VI

1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. NaH_2AsO_4

auf einander ein, so bildete schliesslich die stark eingeengte rote Lösung eine dicke syrupöse Masse.

Durch Umsetzen mit Chlorkalium liess sich nachweisen, dass in ihr die der Kaliverbindung $2K_2O$, As_2O_5, $4CrO_3$ entsprechende Natronverbindung enthalten war.

Es bildeten sich zusammenhängende Krystallkrusten, deren Analyse ergab:

		Gefunden:	Berechnet:
In 0.8278 gr. Sub. 0.3383 gr. K_2SO_4		$=22.06\%K_2O$	21.51%
„ „ „ „ 0.2947 „ $Mg_2As_2O_7$		$=26.40\%As_2O_5$	26.31 „
„ „ „ „ 0.2881 „ Cr_2O_3		$=45.79\%CrO_3$	45.99 „
aus der Differenz H_2O		$= 5.75\%H_2O$	6.19 „
		100.00	100.00

Es verhalten sich also:

K_2O	:	As_2O_5	:	CrO_3	:	H_2O
0.2304	:	0.1104	:	0.4557	:	0.3195
2.08	:	1	:	4.11	:	2.88
2	:	1	:	4	:	3

Somit wurde hier die Verbindung

$$2K_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3+3aq$$

erhalten, deren Konstitution als

$$\begin{matrix} OH & OH \\ & AsOCrO_2.OCrO_2.OK \\ OH & OK \end{matrix}$$

analog dem von Friedheim[1] entdeckten, mit 1 Mol. Wasser krystallisierenden Monokaliumarsenat

$$\begin{matrix} HO & & OK \\ & As & OH \\ HO & & OH \end{matrix}$$

gedacht werden kann. Wie dies durch Lösen von KH_2AsO_4 in H_3AsO_4 erhalten wird, bildet sich auch jene hier, wo gleichfalls überschüssige Arsensäure in der Mutterlauge vorhanden ist.

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurden also die bisher unbekannten Verbindungen

$$\begin{matrix} OH \\ OAsOCrO_2.O.CrO_2.OK \\ OK \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} OH \\ OAsO.CrO_2.O.CrO_2.O.NH_4 \\ ONH_4 \end{matrix}$$

und

$$\begin{matrix} ONH_4 \\ OAsO.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \end{matrix}$$

erhalten: Dieselben als Salze zweier verschiedenen komplexen Arsenchromsäuren aufzufassen, erscheint, wie aus dem früher Entwickelten folgt, nicht nötig! Versucht man diese, etwa durch Eindampfen von 1 Mol.

---

[1] Zeitschrift anorg. Chem. II, 398.

Arsensäure mit 4 oder 8 Mol. Chromsäure zu gewinnen, so erhält man lediglich die beiden Ausgangsprodukte zurück, wodurch die zahlreichen früher von Friedheim und seinen Schülern gemachten Erfahrungen wiederum bestätigt werden.

II. Teil.

Verbindungen, die Phosphorsäure und Chromsäure enthalten.

Bei den Versuchen, die den oben beschriebenen entsprechenden phosphorsäurehaltigen Verbindungen, deren Existenz sich bei der grossen Analogie der Phosphate und Arsenate erwarten liess, darzustellen, wurde nur die Einwirkung von Phosphorsäure auf Chromate untersucht.

Erster Abschnitt.

Kalihaltige Verbindungen.

Versuch VII

Einwirkung von 1 Mol. P_2O_5 auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$.

29.5 gr. Kaliumbichromat in Wasser gelöst, mit 14,2 gr. (274 ccm.) Phosphorsäure versetzt, ergaben eine tief rote Lösung, die über koncentrierter Schwefelsäure nach kurzer Zeit zunächst wieder Kaliumbichromat ergab:

0.3222 gr. Subst. geben 0.1670 gr. $Cr_2O_3 = 68.10\%$ CrO_3
berechnet für $K_2Cr_2O_7 = 68.13\%$ „

sodann bildeten sich zusammenhängende, dunkel

rote, glänzende, lichtbrechende, rhomboedrische Krystalle, die, in beschriebener Weise behandelt, ergaben[1]:

In 0.4675 gr. Subst. 0.2232 gr. $K_2SO_4 = 25.79\,\%\ K_2O$
„ 0.5122 „ „ 0.1589 gr. $Mg_2P_2O_7 = 19.84\,\%\ P_2O_5$
„ 0.1355 „ „ verbraucht. 44.32 ccm
Thiosulfat $= 52.88\,\%\ CrO_3$
aus der Differenz $H_2O = 1.49\,\%\ H_2O$
100.00

(1 ccm. Thiosulfat = 0.001639 gr. CrO_3)

Berechnet für:		Gefunden:	Molekularverhältnis
$2K_2O$	25.06 %	25.79 %	0.2738 : 2
P_2O_5	18.93 %	19.84 %	0.1397 : 1
$4CrO_3$	53.60 %	52.88 %	0.5261 : 4
H_2O	2.41 %	1.49 %	0.0822 : 1
	100.00	100.00	

Auch hier bildet sich, sobald genügend freie Phosphorsäure im Ueberschuss vorhanden ist, die Verbindung $2K_2O,P_2O_5,4CrO_3 + aq$, welche sich in

Versuch VIII

bei **Einwirkung von $1^1/_2$ Mol. P_2O_5 auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$**[2],

[1] Methode der Analyse: Zur Bestimmung des Kalis wurden Chromsäure und Phosphorsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgefällt, aus dem Filtrate das überschüssige Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt und das im Filtrate vorhandene Kali als Sulfat bestimmt. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde eine andere Probe der Substanz im Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, durch Kochen mit schwefliger Säure reduciert, diese Lösung in einen Ueberschuss von Molybdänsäurelösung bei 60° eingetragen und bei dieser Temperatur eine Stunde belassen. Der nach dem Erkalten abfiltrierte Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst, darauf mit Magnesiamischung gefällt, und die phosphorsaure Ammoniakmagnesia noch zweimal in Salpetersäure gelöst und wiederum gefällt. Der jetzt von Molybdänsäure freie Niederschlag wurde in üblicher Weise in pyrophosphorsaure Magnesia verwandelt.

[2] Beim Zusammenbringen von aequivalenten Mengen von Kaliumbichromat und Kaliumphosphat wirken dieselben auf einander nicht ein.

also von überschüssiger Phosphorsäure, sofort in ausgezeichneter Ausbeute bildet, denn

Mittel

0.8250 gr. Sub. erg. 0.3484 gr. K_2SO_4 = 25.14 % K_2O
0.5121 gr. „ „ 0.1595 gr. $Mg_2P_2O_7$ = 19.76 % P_2O_5
0.1155 gr. „ verbr. 36.20 ccm.
Thiosulfat[1] = 53.38 % CrO_3
0.0522 gr. „ verbr. 16.45 ccm. } 53.49
Thiosulfat[2] = 53.40 % „
aus der Differenz H_2O = 1.79 % H_2O
100.00

Dem Körper kommt aus den früher erörterten Gründen zweifelsohne die Konstitution

$$\begin{matrix} OH \\ OPOCrO_2.O.CrO_2.OK \\ OK \end{matrix}$$ zu.

Eigenschaften und Verhalten der Verbindung.

Das specifische Gewicht wurde in Benzol bei der Temperatur von 24° zu 2.082 bestimmt. Beim Umkrystallisieren aus Wasser bildet sich zunächst wieder Kaliumbichromat

$$\begin{matrix} OH \\ OPOCrO_2.O.CrO_2.OK \\ OK \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup O = \begin{matrix} OH \\ OPOH \\ OH \end{matrix} + K_2Cr_2O_7.$$

und freie Phosphorsäure, bei weiterem Verdunsten ermöglicht der Ueberschuss an Phosphorsäure die Rückbildung der ursprünglichen Verbindung

$$2K_2O,\ P_2O_5,\ 4CrO_3 + aq.$$

---

[1] 1 ccm. Thiosulfat = 0.0017 gr. CrO_3.

		Ber. %
0.4207 gr. Sub. erg. 0.1981 gr. K_2SO_4	$=25.43\%\ K_2O$	25.06
0.2048 gr. „ „ 0.0620 gr. $Mg_2P_2O_7$	$=19.36\%\ P_2O_5$	18.93
0.0673 gr. „ verbr. 21.60 ccm.		
	Thiosulfat[1] $=53.32\%\ CrO_3$	53.60
	Differenz als $H_2O = 1.89\%\ H_2O$	2.41
		100.00

Verhalten des Körpers bei höherer Temperatur.

Bei	50°	verliert er	1.21%	H_2O
„	60°	„ „	1.39%	„
„	70°	„ „	1.48%	„
„	80°	„ „	1.63%	„
„	120°	„ „	1.80%	„
„	130°	„ „	1.86%	„
„	140°	„ „	1.95%	„
„	160°	„ „	2.35%	„

Bei weiterem Erhitzen bleibt die Verbindung bis 280° gänzlich unverändert, wird bei 305° ohne zu schmelzen vollständig reduciert, und bei beginnender Rotglut im Sinne der Gleichung

$$2K_2O,\ P_2O_5,\ 4CrO_3 = Cr_2P_2O_8 + 2K_2CrO_4$$

total zersetzt.

Der grün gefärbte Rückstand ergiebt mit Wasser eine gänzlich phosphorsäurefreie Lösung und unlösliches phosphorsaures Chromoxyd.

Zweiter Abschnitt.

Ammonhaltige Verbindungen.

Als in

Versuch IX

die Einwirkung von 1 Mol. P_2O_5 auf 1 Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$

[1] 1 ccm. Thiosulfat = 0.00166 gr. CrO_3.

untersucht, und zu diesem Zwecke die wässrige Lösung von 80.4 gr. Chromsäure mit 13.6 gr. Ammoniak versetzt und darauf 56.8 gr. Phosphorsäure zugefügt wurden, bildeten sich nach dem Eindampfen auf 300 ccm. und Stehen über koncentrierter Schwefelsäure grosse, in rosettenförmigen Aggregaten vereinigte dunkelrote Krystalle, die nach Centrifugieren und mehrmaligem Trocknen zwischen Papier und Thon bei der Analyse die folgenden Werte ergaben:

Molekular-Verhältnis:	Berechnet für:		Gefunden:
0.2776	$3(NH_4)_2O$	13.49%	14.44%
0.0888	P_2O_5	12.28%	12.62%
0.6888	$8CrO_3$	69.55%	69.23%
0.2061	$3H_2O$	4.68%	3.71%
		100.00	100.00

sodann dieselbe mit 1 Mol. Wasser.

		Mittel
0.4545 gr. Sub. erg. 0.2465 gr. Pt	$=14.49\%(NH_4)_2O$	14.49%
0.5908 gr. „ „ 0.1200 gr. $Mg_2P_2O_7$	$=12.99\%P_2O_5$	12.99%
0.0906 gr. „ verbr. 39.37 ccm. Thiosulfat[1]	$=71.46\%\ CrO_3$	
0.0634 gr. „ „ 27.48 ccm. Thiosulfat[1]	$=71.35\%$ „	71.40%
Aus der Differenz	$=1.12\%H_2O$	1.12%
		100.00

Eigenschaften und Verhalten der Verbindung $3(NH_4)_2O, P_2O_5, 8CrO_3$.

Das specifische Gewicht wurde in Benzol bei der Temperatur von 25° zu 1.6112 bestimmt. Beim Um-

[1] 1 ccm. Thiosulfat $=0.001644$ gr. CrO_3.

krystallisieren verhält sie sich anders, als die entsprechende Arsensäureverbindung: Diese zerfiel dabei in Ammoniumbichromat, Chromsäure und

$$2(NH_4)_2O, As_2O_5, 4CrO_3 + aq,$$

jene bildet zuerst zwar auch Ammoniumbichromat

0.4261 gr. geben 0.2575 gr. $Cr_2O_3 = 79.47\,\%\ CrO_3$
0.2253 gr. „ 0.1362 gr. „ $= 79.43\,\%$ „
berechnet für $(NH_4)_2Cr_2O_7 = 79.45\,\%$ „

sodann jedoch die unveränderte Verbindung

$$3(NH_4)_2O, P_2O_5, 8CrO_3 + aq$$

0.0679 gr. Sub. verbr. 29.02 ccm. Thiosulf.[1] $= 69.66\,\%\ CrO_3$
berechnet $69.55\,\%$ „

zersetzt sich also wie folgt:

$$3(NH_4)_2O, P_2O_5, 8CrO_3 + 3H_2O = 3[(NH_4)_2O.2CrO_3] + 2H_3PO_4 + 2CrO_3$$

Verhalten des Körpers bei höherer Temperatur.

I. 1.422 gr. Substanz verlieren:

bei 90^0 0.0100 gr. $= 0.70\,\%\ H_2O$
„ 100^0 0.0119 gr. $= 0.83\,\%$ „
„ 110^0 0.0149 gr. $= 1.04\,\%$ „
„ 120^0 0.0164 gr. $= 1.15\,\%$ „
„ $130/40^0$ 0.0204 gr. $= 1.43\,\%$ „
„ 160^0 0.0359 gr. $= 2.52\,\%$ „

1.1345 gr. Subst. vbr. 61.27 ccm. H_2SO_4[2] $= 13.81\,\%\ (NH_4)_2O$
0.9724 gr. „ „ 52.56 ccm. „ $= 13.82\,\%$ „
0.8755 gr. „ geben 0.1706 gr. $Mg_2P_2O_7 = 12.46\,\%\ P_2O_5$
0.0709 gr. „ verbr. 30.65 ccm. $Na_2S_2O_3$[3] $= 71.89\,\%\ CrO_3$
aus der Differenz $H_2O = 1.83\,\%\ H_2O$
100.00

---

[1] 1 ccm. Thiosulfat = 0.001629 gr. CrO_3.
[2] 1 ccm. Schwefelsäure = 0.002555 gr. $(NH_4)_2O$.
[3] 1 ccm. Thiosulfat = 0.001662 gr. CrO_3.

Berechnet:

$3(NH_4)_2O$,	P_2O_5,	$8CrO_3$,	H_2O
13,92%	12,58%,	71,68%	5,18%

100.00.

Es verhalten sich demnach:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	CrO_3	:	H_2O
0.2657	:	0.0885	:	0.7143	:	0.101
3	:	1	:	8	:	1

Während bei dem entsprechenden Versuch mit Arsensäure Bichromat und $2(NH_4)_2O$, As_2O_5, $4CrO_3$ + aq. entstand, bildete sich hier lediglich $3(NH_4)_2O,P_2O_5$, $8CrO_4$ + aq.

Die entsprechende Arsenverbindung $3(NH_4)_2O$, $As_2O_5,8CrO_3$ + aq entstand gerade umgekehrt, nur durch Einwirkung von 1 Mol. Chromsäure auf 1 Mol. Ammoniumarsenat, weswegen in diesem Falle auch in

Versuch X

die Einwirkung von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. $NH_4H_2PO_4$

untersucht wurde.

Bei der Anwendung von 57.5 gr. Ammoniumphosphat (1 Mol.) und 50.25 gr. krystallisierter Chromsäure (1 Mol.) bildeten sich nach genügender Koncentration auch hier wieder lediglich die Krystalle $3(NH_4)_2O$, $P_2O_5,8CrO_3$, zunächst mit 3 Mol. Wasser:

Ang. Sub.	Gefunden:		Im Mittel
0.3946 gr.	0.2160 gr. Pt.	= 14.59% $(NH_4)_2O$	14.44%
0.5260 gr.	0.2822 gr. „	= 14.30% „	
1.0520 gr.	0.2024 gr. $Mg_2P_2O_7$	= 12.54% P_2O_5	12.62%
„ „	0.2046 gr. „	= 12.70% „	

0.1052 gr. verbrauch. 44.36 ccm.

		Thiosulfat[1] = 69.34% CrO_3	
0.1052 gr.	„	44.12 ccm. =	69.23%
		Thiosulfat[1] = 69.12% „	
	Aus der Differenz =	3.71% H_2O	3.71%
			100.00

II. 0.7827 gr. Substanz verlieren:

bei 110° 0.0082 gr. = 1.04% H_2O
„ 130° 0.0101 gr. = 1.29% „
„ 150° 0.0109 gr. = 1.39% „
„ 160° 0.0179 gr. = 2.41% „

In beiden Fällen war die Verbindung bereits bei 160° ganz geschwärzt, Ammoniak entweichte jedoch dabei nicht. Bei 255° tritt Verpuffung ein und es hinterbleibt phosphorsaures Chromoxyd und Chromoxyd. Der Verbindung kommt wieder die Konstitution

$$\begin{array}{c} ONH_4 \\ OPOCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \end{array}$$

oder mit 1 Mol. Wasser

$$\begin{array}{ll} OH & ONH_4 \\ & OPOCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ OH & OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \end{array}$$ zu.

Ihre stete Bildung unter den geschilderten Versuchsbedingungen lässt den Schluss zu, dass entweder der Körper

$$\begin{array}{c} OH \\ OPOCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ ONH_4 \end{array}$$

nicht existenzfähig ist, oder so leicht löslich ist, dass er nicht isolierbar ist[2].

[1] 1 ccm. Thiosulfat = 0.001644 gr. CrO_3.

[2] Es gelang auch nicht denselben herzustellen, als man gemäss der Gleichung $3(NH_4)_2O$, P_2O_5, $8CrO_3 + 2NH_4H_2PO_4$

Wie aus überschüssiger Phosphorsäure und Kaliumbichromat direkt die Verbindung $2K_2O, P_2O_5, 4CrO_3$ entsteht, so konnte hier, als in

Versuch XI

die direkte Synthese

der Verbindung $3(NH_4)_2O, P_2O_5, 8CrO_3$

aus 1 Mol. P_2O_5, 4 Mol.CrO_3, 2 Mol. NH_3 und 1 Mol. $NH_4H_2PO_4$

$$= 2H_3PO_4 + \begin{matrix} ONH_4 \\ OPOCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ OCrO_2O.CrO_2.ONN_4 \end{matrix}$$

vorgenommen wurde, gleichfalls nach genügender Konzentration in ausserordentlich guter Ausbeute der gesuchte Körper erhalten werden:

0.1286 gr. Substanz verbrauchten
54.68 ccm. Thiosulfat[1] = 69.33% CrO_3
berechnet = 69.55% „

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Versuche, nach der Gleichung

$$\begin{matrix} ONH_4 \\ OPOCrO_2.OCrO_2.ONH_4 \\ OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \end{matrix} + 2CrO_3 = \begin{matrix} OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ OPOCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \end{matrix}$$

zu dem letzteren Körper zu gelangen, fehlschlugen.

Es bildet sich hierbei zunächst trichromsaures Ammon

$= 2[2(NH_4)_2O.P_2O_5, 4CrO_3] + 2H_2O$ 1 Mol. der ersteren Verbindung mit 2 Mol. Ammonphosphat versetzte und zur Krystallisation eindampfte. Dabei bildete sich das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

[1] 1 ccm. Thiosulfat = 0.00163 gr. CrO_3

0.0733 gr. Substanz verbrauchten
37.17 ccm. Thiosulfat[1] = 84.47% CrO_3
ber. für $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ = 85.28% „
sodann die unveränderte Verbindung

$$3(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8CrO_3 + aq$$[2]

Den im vorigem Abschnitte geschilderten Arsensäureverbindungen schliessen sich also die hier beschriebenen phosphorsäurehaltigen Körper in folgender Weise an:

$OAsOCrO_2.OCrO_2.OK$ (OH, OK)	$OPOCrO_2.O.CrO_2.OK$ (OH, OK)
$OAsOCrO_2.O.CrO_2ONH_4$ (OH, ONH_4)	fehlt
$OAsOCrO_2.O.CrO_2.ONH_4$ (ONH_4, $OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4$)	$OPOCrO_2.O.CrO_2.ONH_4$ (ONH_4, $OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4$)

III. Teil.

Verbindungen, die Schwefelsäure und Arsensäure enthalten.

Aus den in den beiden ersten Teilen dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, dass nicht nur Molybdänsäure und Wolframsäure sich mit Phosphor-

[1] 1 ccm. Thiosulfat = 0.001665 gr. CrO_3

[2] Um die entsprechende Kaliverbindung $3K_2O,\ P_2O_5,\ 8CrO_3 + aq$ darzustellen, wurde die Verbindung $3(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8CrO_3 + aq$ mit schwefelsaurem Kali umgesetzt. Es krystallisierte zuerst Kaliumbichromat und darauf Gemenge von Kaliumbichromat und saurem schwefelsaurem Kali aus.

säure und Arsensäure und Basen zu eigenartigen Körpern vereinigen, sondern auch die in derselben Gruppe des periodischen Systems stehende Chromsäure dieselbe Fähigkeit besitzt:

Die aufgefundenen neuen Verbindungen zeichnen sich jedoch vor jenen, die längst bekannt sind, durch relative Einfachheit aus.

Vergleicht man die Elemente der genannten Gruppe

O	.	16
.	S	32
Cr	.	52
.	Se	78,9
Mo	.	95,8
.	Te	125
W		183,6
U		239,8

mit einander, so tritt also klar hervor, dass mit fallendem Atemgewicht die Tendenz kompliciert zusammengesetzte Verbindungen der Säureanhydride mit Phosphorsäure bez. Arsensäure und Basen zu bilden nachlässt, und es musste aus diesem Grunde von höchstem Interesse sein, das in der Hauptgruppe befindliche, entsprechend zusammengesetzte Schwefelsäureanhydrid gleichfalls auf seine Fähigkeit sich mit Phosphat und Arsenat zu verbinden zu prüfen, umsomehr als es sich von einem nicht metallischen Elemente ableitet und zahlreiche Sulfate isomorph den entsprechenden Chromaten sind. — Einige Andeutungen für die Möglichkeit, dass derartige Verbindungen existieren, sind bereits vorhanden:

Setterberg[1] beschreibt 1847 ein Doppelsalz von Arsensäure und Schwefelsäure folgendermassen:

---

[1] Berzelius, Jahresberichte, Jahrg. 26, 206.

„Arseniksaures Natron und schwefelsaures Natron bilden ein Doppelsalz, welches erhalten wird, sowohl wenn man beide Salze in aequivalentem Verhältnisse auflöst und krystallisieren lässt, als auch wenn wasserfreies arsensaures Natron in einem Strom von trocknem schwefligsaurem Gas erhitzt wird, wobei sich die Hälfte der Arsensäure zu arseniger Säure reduciert und sublimiert. Der Rückstand im Wasser aufgelöst und verdunstet giebt zuerst ein Doppelsalz und darauf schwefelsaures Natron. Das Doppelsalz ist

$$Na_2SO_4 + Na_2HAsO_4.$$

Es fatisciert nicht an der Luft und ist viel leichter schmelzbar, als jedes von beiden Salzen für sich".

Auch Mitscherlich[1] will aus drei Molekülen einfach sauren arsensauren Natrons und 1 Mol. Schwefelsäure ein krystallisierendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $2Na_2SO_4 + Na_3As_6O_{19}$ erhalten haben.

Da es aus den früher angegebenen Gründen hier in erster Linie darauf ankam, systematisch in derselben Weise, wie bei der Chromsäure, das Verhalten der Schwefelsäure zu Arsenaten und umgekehrt dasjenige der Arsensäure zu Sulfaten zu erforschen, wurde zunächst in

Versuch XII

die Einwirkung von 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. KH_2AsO_4

untersucht und zu diesem Zwecke die Lösung von 50 gr. Kaliumarsenat (2 Mol.) mit 14 gr. Schwefelsäure (1 Mol.) versetzt, zum Sieden erhitzt und soweit eingedampft, dass eine kalt gesättigte Lösung vorlag.

Ueber koncentrierter Schwefelsäure krystallisierte zunächst saures schwefelsaures Kali, sodann

---

[1] Graham Ottos Lehrb. d. Chem., Bd. II. 3, 347.

bildeten sich lange, harte, glänzende Nadeln, die von der Mutterlauge getrennt, zwischen Papier getrocknet, bei der Analyse ergaben:

Aus zwei verschiedenen Versuchen erhalten:

a) Gefunden in:

0.8528 gr. Subst.	0.4655 gr. K_2SO_4	= 29.48% K_2O
1.4071 gr. „	0.6957 gr. $Mg_2As_2O_7$	= 36.68% As_2O_5
0.5490 gr. „	0.4097 gr. $BaSO_4$	= 25.61% SO_3
0.6390 gr. „	beim Verbrennen mit Bleioxyd 0.0544 gr.	= 8.50% H_2O
		100.27

b) Gefunden in:

1.1426 gr. Subst.	0.6263 gr. K_2SO_4	= 29.61% K_2O
0.8423 gr. „	0.4093 gr. $Mg_2As_2O_7$	= 36.05% As_2O_5
0.8355 gr. „	0.6260 gr. $BaSO_4$	= 25.71% SO_3
0.4395 gr. „	beim Verbrennen mit Bleioxyd 0.0380 gr.	= 8.62% H_2O
		99.99

Es verhalten sich demnach

$K_2O : As_2O_5 : SO_3 : H_2O$

0.3159 : 0.1567 : 0.3207 : 0.4922

2 : 1 : 2 : 3

Berechnet:			Gefunden: a)	b)
$2K_2O$	188	29.72%	29.48%	29.61%
As_2O_5	230	36.39%	36.68%	36.05%
$2SO_3$	160	25.34%	25.61%	25.71%
$3H_2O$	54	8.55%	8.50%	8.62%
	100.00		100.27	99.99

Als zweites Produkt schieden sich weisse, schlecht charakterisierte, blumenkohlartige Massen, von folgender Zusammensetzung:

Gefunden in:

1.0394 gr. Subst.	0.5273 gr.	K_2SO_4	= 27.40%	K_2O
1.0262 gr. „	0.6828 gr.	$BaSO_4$	= 22.82%	SO_3
1.1059 gr. „	0.7386 gr.	„	= 22.96%	„
1.5683 gr. „	0.8408 gr.	$Mg_2As_2O_7$	= 39.77%	As_2O_5
Differenz		H_2O	= 10.04%	
			100.00	

Es verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5 : SO_3 : H_2O$$
$$0.2914 : 0.1729 : 0.2865 : 0.55$$
$$1.69 : 1 : 1.65 : 3.1$$

Dies deutet fraglos auf ein Gemenge der ersteren Verbindung mit Arsensäure hin.

Der im zweiten Anschuss erhaltene Körper entspricht also der Formel:

$$2K_2O, As_2O_5, 2SO_3 + 3aq,$$

was sich zerlegen lässt in

$$K_2O\ 2H_2O\ As_2O_5 + K_2O\ H_2O\ 2SO_3 = 2KH_2\ AsO_4 + 2KHSO_4 = 2[KH_2AsO_4 + KHSO_4].$$

Fasst man ihn, vorläufig, als Doppelsalz — wie dargestellt — auf, so ist seine Entstehung in folgendem Sinne zu erklären: Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumarsenat im Verhältnis: $2KH_2AsO_4 + H_2SO_4$ bildet sich saures Kaliumsulfat und Arsensäure und bei einer genügenden Menge der letzteren vereinigt sich unzersetztes Kaliumarsenat mit saurem Kaliumsulfat.

Der Zersetzungsvorgang, der gewöhnlich durch die Gleichung

$$2KH_2AsO_4 + H_2SO_4 = 2H_3AsO_4 + K_2SO_4$$

dargestellt wird, verläuft also bei langsamem Verdampfen des Gemisches wie folgt:

a) $2KH_2AsO_4 + H_2SO_4 = KH_2AsO_4 + KHSO_4 + H_3AsO_4$

b) $K_2HAsO_4 + KHSO_4$ = Doppelsalz, da nun aber ja, wie angeführt, reines saures Sulfat auskrystallisiert, muss auch unzersetztes KH_2AsO_4 in der Mutterlauge verbleiben, also die Gleichung b sich nur mit einem Teile des gebildeten $KHSO_4$ und des vorhandenen Arsenats vollziehen.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser zerfällt die Verbindung zunächst in Kaliumsulfat und freie Arsensäure:

$$KH_2AsO_4 + KHSO_4 = K_2SO_4 + H_3AsO_4$$

um dann bei weiterem Verdunsten, sobald ein genügender Ueberschuss an Arsensäure gebildet ist, die ursprüngliche Verbindung $KH_2AsO_4 + KHSO_4$ wieder entstehen zu lassen.

Als in

Versuch XIII

2 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. KH_2AsO_4

einwirkten, also genau die Versuchsbedingungen inne gehalten wurden, die bei der Anwendung von Chromsäure zu der Verbindung $2K_2O, As_2O_5, 4CrO_3 + aq$ führten, und zwar 100 gr. Kaliumarsenat (1 Mol.) mit 55.44 gr. konc. Schwefelsäure (1 Mol.) versetzt wurden, erstarrte die zunächst zum Sieden erhitzte Lösung nach dem Eindampfen auf ungefähr 200 ccm. zu einer festen Masse, die mit kaltem Wasser aufgenommen und über koncentrierter Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt wurde.

Nach kurzer Zeit bildeten sich lange, feine, verwachsene, weisse Nadeln, die von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurden.

Die Analyse von aus verschiedenen Darstellungen stammenden Präparaten ergab in:

a) 0.6949 gr. Subst. 0.4157 gr. K_2SO_4 = 32.32% K_2O
0.8374 gr. „ 0.1840 gr. $Mg_2As_2O_7$ = 16.30% As_2O_5
0.6396 gr. „ 0.1406 gr. „ = 16.33% „
0.7796 gr. „ 0.9992 gr. $BaSO_4$ = 43.99% SO_3
1.0627 gr. „ 1.3766 gr. „ = 44.46% „
Aus der Differenz H_2O = 7.10
100.00

b) 1.3592 gr. Subst. 0.8237 gr. K_2SO_4 = 32.73% K_2O
„ „ „ 0.3020 gr. $Mg_2As_2O_7$ = 16.48% As_2O_5
0.6796 gr. „ 0.1519 gr. „ = 16.51% „
0.5097 gr. „ 0.6523 gr. $BaSO_4$ = 43.95% SO_3
0.4531 gr. „ 0.5806 gr. „ = 43.99% „
Aus der Differenz H_2O = 6.81% H_2O
100.00

Es verhalten sich demnach:

K_2O	:	As_2O_5	:	SO_3	:	H_2O
0.3481	:	0.0711	:	0.551	:	0.38
4.9	:	1	:	7.8	:	5.19
5	:	1	:	8	:	6

Berechnet für			Gefunden a)		Gefunden b)	
			I	II	I	II
$5K_2O$	470	32.46%	32.32	32.32	32.73	32.73
As_2O_5	230	15.89%	16.30	16.33	16.48	16.51
$8SO_3$	640	44.19%	43.99	44.46	43.95	43.99
$6H_2O$	108	7.46%	7.39	6.89	6.84	6.77
		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Der Verbindung kommt also die Formel
$5K_2O, As_2O_5, 8SO_3 + 6aq$[1] zu.

[1] Das specifische Gewicht wurde in Benzol bei der Temperatur von 22° zu 2.289 bestimmt.

Die nun nicht mehr krystallisierende Mutterlauge enthielt einen grossen Ueberschuss von Arsensäure.

In ähnlicher Weise wie die oben besprochene Verbindung kann die vorliegende gemäss der Gleichung

$$5K_2O, As_2O_5, 8SO_3 + 6aq = K_2O, 2H_2O, As_2O_5 + 4K_2O, 4H_2O, 8SO_3$$
$$= 2KH_2AsO_4 + 8KHSO_4 = 2[KH_2AsO_4 + 4KHSO_4]$$

als Doppelsalz von 1 Mol. Kaliumarsenat und 4 Mol. Kaliumsulfat betrachtet werden. Sie enthält mehr Kaliumhydrosulfat, als die vorige Verbindung, weil ja auch bei ihrer Bildung infolge der Anwendung von 2 Mol. Schwefelsäure mehr desselben entsteht, und dieser grosse Ueberschuss bedingt, dass der Körper beim Umkrystallisieren aus Wasser im Sinne der Gleichung

$$KH_2AsO_4 + 4KHSO_4 = K_2SO_4 + H_3AsO_4 + 3KHSO_4$$

zerfällt, und keine Wiedervereinigung der Komponenten stattfindet.

Bei **Einwirkung von 3 Mol. und 6 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. KH_2AsO_4**

war die Lösung nicht zur Krystallisation zu bringen, also keine dem Körper

$$\begin{matrix} & & & OMoO_2.OMoO_2.OMoO_2.OK \\ OAsOH & & & \\ & OH & & \end{matrix}$$

entsprechende Verbindung zu erhalten.

Zweiter Abschnitt.

Natronhaltige Verbindungen.

Versuch XIV und XV.

Sowohl bei

Einwirkung von 1 als 2 Mol. H_2SO_4 auf 2Mol.NaH_2AsO_4

bildetete sich zunächst saures Natriumsulfat, sodann die der eben beschriebenen Kaliverbindung entsprechende Natronverbindung

$$2Na_2O, As_2O_5, 2SO_3 + 3aq$$

in glänzenden Nadeln, die sich beim Umkrystallisieren in analoger Weise in neutrales Natriumsulfat und Arsensäure zersetzen, worauf die unveränderte Verbindung aus der arsensauren Lösung auskrystallisiert.

Analysenergebnis[1]:

a) aus 1 Mol. H_2SO_4

0.5393 gr. Sub. geb.	0.2671 gr. Na_2SO_4	=	$21.62^0/_0 Na_2O$
0.9745 gr. „ „	0.5328 gr. $Mg_2As_2O_7$	=	$40.56^0/_0 As_2O_5$
0.6134 gr. „ „	0.5065 gr. $BaSO_4$	=	$28.33^0/_0 SO_3$
0.6224 gr. „ „	beim Verbrennen mit Bleioxyd 0.05865 gr. H_2O	=	$9.41^0/_0 H_2O$
			99.92

b) aus 2 Mol. H_2SO_4

0.8823 gr. Substanz	0.4364 gr. Na_2SO_4	=	$21.59^0/_0 Na_2O$
1.1961 gr. „	0.5924 gr. „	=	$21.61^0/_0$ „
0.8576 gr. „	0.4635 gr. $Mg_2As_2O_7$	=	$40.09^0/_0 As_2O_5$
1.0170 gr. „	0.5585 gr. „	=	$40.73^0/_0$ „
0.9231 gr. „	0.7715 gr. $BaSO_4$	=	$28.61^0/_0 SO_3$
0.7846 gr. „	0.6623 gr. „	=	$28.98^0/_0$ „
	Aus der Differenz H_2O	=	$9.20^0/_0$
			100.00

a) Verhältnis:

Na_2O	:	As_2O_5	:	SO_3	:	H_2O
0.3487	:	0.176	:	0.3541	:	0.523
2	:	1	:	2	:	3

[1] Das specifische Gewicht wurde in Benzol bei der Temperatur von 21° zu 2,4248 bestimmt.

b) Verhältnis:

Na_2O : As_2O_5 : SO_3 : H_2O
0.3486 : 0.175 : 0.3598 : 0.511
2 : 1 : 2 : 3

Berechnet für:			Gefunden: a) 1 Mol. H_2SO_4	b) 2 Mol. H_2SO_4	
$2Na_2O$	124	21.83%	21.62%	21.59%	21.61%
As_2O_5	230	40.49%	40.56%	40.73%	40.09%
$2SO_3$	160	28.17%	28.33%	28.61%	28.98%
$3H_2O$	54	9.51%	9.41%	9.07%	9.32%
	100.00		99.92	100.00	100.00

Es zeigt sich also hier nur insofern ein anderes Verhalten, als bei dem letzten Versuch eine der aufgefundenen Verbindung $5K_2O, As_2O_5, 8SO_3 + 6aq$ entsprechende Verbindung nicht entstand, während die neu aufgefundene sich wieder glatt als $NaH_2AsO_4 + NaHSO_4$ darstellt.

Dritter Abschnitt

Ammonhaltige Verbindungen.

Als in

Versuch XVI

die Einwirkung von 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. $NH_4H_2AsO_4$

untersucht wurde, und zu diesem Zwecke die wässrige Lösung von 63.6 gr. Ammoniumarsenat mit 19.6 gr. Schwefelsäure versetzt, auf 100 ccm. eingedampft und in der Kälte zur Krystallisation gestellt wurde, bildeten sich nach kurzer Zeit zusammengewachsene, harte Krystalle, die, zwischen Papier getrocknet, bei der Analyse ergaben in:

		Im Mittel
0.7052gr.Sb.0.4925 gr. Pt.	$=18.62\%(NH_4)_2O$	18.62%
0.7494gr. „ 0.4194gr.$Mg_2As_2O_7$	$=41.51\%As_2O_5$	41.35%
0.7065gr. „ 0.3921gr. „	$=41.18\%$ „	
0.6775gr. „ 0.5676gr.$BaSO_4$	$=28.76\%SO_3$	28.72%
0.8615gr. „ 0.7196gr. „	$=28.68\%$ „	
Aus der Differenz H_2O	=	11.31%
		100.00

Es verhalten sich demnach

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	SO_3	:	H_2O
0.3580	:	0.18	:	0.359	:	0.62
1.98	:	1	:	1.99	:	3.44
2	:	1	:	2	:	3

	Berechnet für:		Gefunden:	
$2(NH_4)_2O$	104	18.98%	18.62%	18.62%
As_2O_5	230	41.98%	41.51%	41.18 „
$2SO_3$	160	29.19%	28.76%	28.68 „
$3H_2O$	54	9.85%	11.11%	11.52 „
	100.00		100.00	100.00

Die Verbindung entspricht also der Formel: $2(NH_4)_2O$, As_2O_5, $2SO_3+3aq$[1], die sich wieder als $NH_4H_2AsO_4+NH_4HSO_4$ betrachten lässt.

Bei ihrer Darstellung wird im Gegensatz zu den kali- und natronhaltigen Körpern kein saures Ammoniumsulfat, jedenfalls infolge der leichteren Löslichkeit desselben, gebildet, und auch beim Umkrystallisieren verhält sie sich aus demselben Grunde insofern anders, als hier zunächst die ursprüngliche Verbindung wieder entsteht, während eine stark saure Mutterlauge, die hauptsächlich aus Arsensäure und Schwefelsäure besteht, zurückbleibt.

---

[1] Das specifische Gewicht wurde in Benzol bei der Temperatur von 22° zu 1.9472 bestimmt.

XVII. Einwirkung von 2 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. $NH_4H_2AsO_4$

Zunächst krystallisierte saures Ammoniumsulfat aus, im Uebrigen war jedoch kein krystallisiertes Produkt zu erhalten.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf zweifachsaure Arsenate entstehen also die bisher unbekannten Körper:

$2K_2O, As_2O_5, 2SO_3 + 3aq$
$2(NH_4)_2O, As_2O_5, 2SO_3 + 3aq$
$2Na_2O, As_2O_5, 2SO_3 + 3aq$
$5K_2O, As_2O_5, 8SO_3 + 6aq$

die betrachtet werden können als

$KH_2AsO_4 + KHSO_4$
$NH_2H_2AsO_4 + NH_4HSO_4$
$NaH_2AsO_4 + NaHSO_4$
$KH_2AsO_4 + 4KHSO_4$

Auf die Natur dieser Körper wird weiter unten noch einmal zurückgekommen werden.

Versuche, die eingangs dieses Teiles beschriebenen Verbindungen von Setterberg und Mitscherlich zu erhalten, führten zu keinem Resultate:

In beiden Fällen wurden stets Gemische von Sulfat und Arsenat gebildet, so zeigte z. B. ein nach Mitscherlich hergestelltes Präparat, das schon äusserlich nicht homogen aussah, die folgende Zusammensetzung:

1. 0980 gr. Sub. gaben 0.5420 gr. Na_2SO_4 = 21.64% Na_2O
„ „ „ 0.6158gr. $Mg_2As_2O_7$ = 41.60% As_2O_5
„ „ „ 0.2044gr. $BaSO_4$ = 6.38% SO_3
Differenz als H_2O = 30.38% H_2O
100.00

Atomverhältnis.

Na_2O	:	As_2O_5	:	SO_3	:	H_2O
0.35	:	1.80	:	0.07	:	1.7
5	:	25.7	:	1	:	24.3

also ein unrationelles Atomverhältnis.

IV. Teil.

Verbindungen, die Schwefelsäure und Phosphorsäure enthalten.

Erster Abschnitt.

Kalihaltige Verbindungen.

Eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit phosphorsaurem Kali erhielt Jacquelain[1] durch Lösen von gesättigtem schwefelsaurem Kali in warmer überschüssiger syrupöser Phosphorsäure beim Erkalten in schiefen sechsseitigen Säulen und Prinvault[2], welcher den Körper „sulfophosphorsaures Kali" nannte, dadurch, dass pyrophosphorsaures oder $^2/_3$ gesättigtes orthophosphorsaures Kali mit Schwefelsäure bis zum Entweichen von Dämpfen derselben erhitzt und aus phosphorsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde, in glänzenden Blättchen, die durch Wasser in Phosphorsäure und Kaliumsulfat zersetzt wurden.

Beide hatten denselben Körper unter den Händen:

Berechnet	Gefunden	
	Jacquelain	Prinvault
$2K_2O$ 34.12 %	34.41	34.13
$2SO_3$ 29.39 %	29.19	29.46
P_2O_5 26.07 %	26.35	28.06
$3H_2O$ 9.92 %	10.50	

Es liegt also hier bereits der den oben beschriebenen Arsenverbindungen vollständig entsprechende Körper $KH_2PO_4 + KHSO_4$ vor.

---

[1] Ann. chim. Phys. 70, 317.

[2] Compt. rend. 74, 1249.

Dieser Körper entsteht nun ganz entsprechend den beschriebenen Arsenverbindungen auf viel einfacherem Wege, wenn man

XVIII. 1 Mol. H_2SO_4 und 2 Mol. KH_2PO_4 oder
XIX. 1 Mol. P_2O_5 und 1 Mol. K_2SO_4

auf einander einwirken lässt, in zusammenhängenden blättrigen Krystallkrusten[1].

XVIII. Gefunden in:			Mittel
0.5632 gr. Subst.	0.3607 gr. K_2SO_4	$=34.59\%K_2O$	34.59
0.6528 gr. „	0.2693 gr. $Mg_2P_2O_7$	$=26.38\%P_2O_5$	26.25
0.9223 gr. „	0.3776 gr. „	$=26.12\%$ „	
0.5519 gr. „	0.4676 gr. $BaSO_4$	$=29.07\%SO_3$	29.21
0.7052 gr. „	0.6029 gr. „	$=29.35\%$ „	
aus der Differenz $H_2O=$			9.95
			100.00

XIX. Gefunden in:		
0.7859 gr. Subst.	0.5040 gr. K_2SO_4	$=34.64\%\ K_2O$
0.7025 gr. „	0.2953 gr. $Mg_2P_2O_7$	$=26.88\%P_2O_5$
0.5204 gr. „	0.4414 gr. $BaSO_4$	$=29.11\%\ SO_3$
aus der Differenz H_2O		$=\ 9.37\%\ H_2O$
		100.00

Berechnet		Gefunden XVIII		XIX
$2K_2O$	34.55%	I) 34.59%	II) 34.59%	34.64
P_2O_5	26.10 „	26.38 „	26.12 „	26.88
$2SO_3$	29.43 „	29.07 „	29.35 „	29.11
$3H_2O$	9.92 „	9.96 „	9.94 „	9.37
	100.00	100.00	100.00	100.00

Beim Umkrystallisieren zerfällt er wieder zunächst in neutrales schwefelsaures Kali, und erst nachdem

[1] Das specifische Gewicht wurde in Benzol bei der Temperatur von 21° zu 2,40 bestimmt.

sich ein Ueberschuss von Phosphorsäure gebildet hat, entsteht wieder die unveränderte Verbindung:

Gef. in 0.4257 gr. Sub. 0.3622 gr. $BaSO_4$ = 29.15% SO_3
berechnet = 29.43% „

Zweiter Abschnitt.

Ammoniumverbindungen.

Die in

Versuch XX

untersuchte

Einwirkung von 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. $NH_4H_2PO_4$ führte zur Auffindung der entsprechenden Ammoniumverbindung:

Aus der auf 100 ccm. eingeengten Lösung, von 46 gr. Ammoniumphosphat und 19.6 gr. Schwefelsäure, schieden sich nach kurzem Stehen über koncentrierter Schwefelsäure lange, glänzende, lichtbrechende Nadeln[1] aus, deren Analyse ergab in:

				im Mittel
0.5192 gr. Subst.	0.4434 gr. Pt	= 22.77% $(NH_4)_2O$	22.77%	
0.8320 gr. „	0.4060 gr. $Mg_2P_2O_7$	= 31.21% P_2O_5		31.15%
0.4470 gr. „	0.2174 gr. „	= 31.10% „		
0.6607 gr. „	0.6823 gr. $BaSO_4$	= 35.45% SO_3		35.16%
0.5402 gr. „	0.5490 gr. „	= 34.88% „		
aus der Differenz H_2O =			10.92%	
			100.00	

Berechnet für:

$2(NH_4)_2O$	P_2O_5	$2SO_3$	$3H_2O$
22.60%	30.88%	34.79%	11.73%
100.00			

[1] Das specifische Gewicht wurde in Benzol bei der Temperatur von 21° zu 1.886 bestimmt.

Dies entspricht wieder der Zusammensetzung $2(NH_4)_2O$, P_2O_5, $2SO_3 + 3aq$ oder $NH_4H_2PO_4 + NH_4HSO_4$.

Beim Umkrystallisieren bildet sich, wie bei der analogen Arsenverbindung, zunächst die Verbindung:

Gef. in 0.6643gr. Sub. 0.3209gr. $Mg_2P_2O_7 = 30.97\%$ P_2O_5
berechnet $= 30.87\%$ „

sodann aus der Mutterlauge neutrales Ammoniumsulfat, während freie Phosphorsäure in Lösung verbleibt.

Die Herstellung einer entsprechenden Natronverbindung gelang, jedenfalls infolge der Löslichkeitsverhältnisse, nicht.

V. Teil.

Verhalten der beschriebenen Arsensäure- und Phosphorsäureverbindungen bei erhöhter Temperatur und bei der Dialyse.

Die in den beiden letzten Teilen beschriebenen Körper bilden eine Reihe von analoger Zusammensetzung:

$2K_2O$, As_2O_5, $2SO_3 + 3aq$
$2Na_2O$, As_2O_5, $2SO_3 + 3aq$
$2(NH_4)_2O$, As_2O_5, $2SO_3 + 3aq$
$2K_2O$, P_2O_5, $2SO_3 + 3aq$
$2(NH_4)_2O$, P_2O_5, $2SO_3 + 3aq$

während die Verbindung $5K_2O$, As_2O_5, $8SO_3 + 6aq$ kein Analogon hat.

Die Auffassung der Verbindung der ersten Reihe als $RH_2XO_4 + RHSO_4$ (X = P oder As; R = K, Na oder NH_4), der letzteren als $KH_2AsO_4 + 4KHSO_4$ geschah in konsequenter Durchführung der bei den chromsäurehaltigen Körpern entwickelten Ansichten.

Die letzteren wurden nicht als Doppelsalze betrachtet, weil dazu der Wassergehalt nicht ausreichend war — so konnte z. B. der Körper $2K_2O$, P_2O_5, $4CrO_3$ aus diesem Grunde nicht ein Doppelsalz von $2KH_2PO_4$ und K_2O $4CrO_3$ sein, weil dafür 2 Mol. Wasser nötig wären; Hier ist jedoch nicht nur die genügende Menge Wasser vorhanden, sondern genau diejenige, die jede der beiden Komponenten für sich allein enthält, aus welchem Grunde die in obigen Formeln zum Ausdruck gebrachte Auffassung der Verbindung als einfache Doppelsalze den höchsten Grad der Wahrscheinlichkeit haben musste.

Es schien zur weiteren Feststellung der Richtigkeit dieser Ansicht zunächst von höchstem Interesse,

das Verhalten bei erhöhter Temperatur

festzustellen, um dadurch zu ermitteln, ob das Wasser in diesen zusammengesetzten Körpern ebenso gebunden erscheint, wie in den Komponenten. Dabei wurde von einer Untersuchung der erhaltenen Ammoniumverbindungen Abstand genommen, weil bei diesen infolge möglichen Fortgehens von Ammoniak die Verhältnisse sich ungleich komplicierter gestalten können.

Natronhaltige Verbindungen.

$NaHSO_4$	NaH_2AsO_4	Doppelsalz $NaH_2AsO_4 + NaHSO_4$
Schmilzt bei 315°, nur eine Spur anhängenden Wassers verlierend. (Gmelin Kraut II, 191)	Verliert bei 145°, wie eigene Versuche ergaben, alles Wasser.	Bis 150° geht kein Wasser fort, bei dieser Temperatur verliert die Verbindung 7.17 % H_2O = 2 Mol. Bei weiterem Erhitzen bis auf 250° geht kein Wasser mehr fort.

Verhalten der Kaliverbindungen.

$KHSO_4$	KH_2AsO_4	$KH_2AsO_4 + KHSO_4$ Doppelsalz.	KH_2PO_4	$KH_2PO_4 + KHSO_4$ Doppelsalz.
Schmizt erst bei 315° und giebt dabei nur eine Spur anhängenden Wassers ab. (Gmelin Kraut II, 1,48.)	Eigene Versuche ergaben, dass bei 150° kein Wasser fortgeht, bei 240° etwas mehr als 1 Mol. entweicht.	0.8525 gr. Substanz verlieren: bei 130° 0.0020 gr. = 0.13% H_2O „ 140° 0.0211 gr. = 2.47% „ „ 150° 0.0394 gr. = 4.62% „ „ 160° 0.0492 gr. = 5.77% „ „ 230° „ „ Da der Körper (vgl. Seite 42) 8.55% H_2O = 3 Mol. enthält, entweicht also bei 140° circa 1 Mol. Wasser.	Bleibt bis 204° glänzend. (Gmelin Kraut II, 1,31); hält das Wasser noch bei 200° zurück (Graham Otto 2, 3, 191).	Bis 170° bleibt die Verbindung unverändert, bei dieser Temperatur schmilzt dieselbe im Krystallwasser, unter Abgabe eines geringen Teils des Wassers. Bei 210° verliert dieselbe 3.35% = 1 Mol., bei 330° schmilzt sie zu einer durchsichtigen Masse. Da der Körper 9.92% Wasser = 3 Mol. enthält, so entweicht bei 210° 1 Mol.

Schlussfolgerung:

Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, dass in den drei untersuchten Verbindungen sich das Wasser anders verhält, als in den Komponenten:

In $KH_2AsO_4 + KHSO_4$ und in $KH_2PO_4 + KHSO_4$ erscheint es lockerer gebunden als in jenen, dagegen in $NaH_2AsO_4 + NaHSO_4$ fester. Es liegt also kein zwingender Grund vor, die in den obigen Formeln zum Ausdruck gebrachte Auffassungsweise der Körper als Doppelsalze beizubehalten!

Man kann dieselben vielmehr in analoger Weise, wie die vorher besprochenen chromsäurehaltigen Körper, durch Kondensation entstanden denken, wie folgt:

$$\begin{matrix} OR \\ OXOH \\ OH \end{matrix} + HO.SO_2.OR = \begin{matrix} OR \\ OXO.SO_2.OR \\ OH \end{matrix}$$

(X = As oder P, R = K oder Na), und das eine Molekül Wasser als Krystallwasser oder an das Phosphor bez. Schwefelatom gebunden betrachten:

$$\begin{matrix} OR \\ (OH)_2XO.SO_2OR \\ OH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} & & OR & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ OX & & & & OS \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & OH & & \end{matrix} \begin{matrix} OR \\ (OH)_2 \\ O \end{matrix}$$

Eine Unterstützung scheint diese Ansicht in der Existenz des beschriebenen Körpers $5K_2O$, As_2O_5, $8SO_3$ + 6aq zu finden:

Derselbe, vorher betrachtet als $KH_2AsO_4 + 4KHSO_4$, würde sich dann, wie die eben besprochenen Körper als Kondensationsprodukt von 1 Mol. saurem Arsenat erscheinen, als ein solches von 4 Mol. des ersteren mit 1 Mol. des letzteren von folgender Konstitution:

$$As\begin{matrix}(OSO_2.OK)_4 \\ OK\end{matrix}$$

betrachten lassen, und kann auch hier das Wasser an den Schwefelsäurerest gebunden sein.

Wie sich nun die in naher Beziehung zu diesen Körpern erscheinenden chromsäurehaltigen Verbindungen mit Wasser, wie folgt, zersetzten:

$$\begin{matrix} OH \\ OXOK \\ OCrO_2.OCrO_2.OK + H_2O \end{matrix} = \begin{matrix} OH \\ OXOH + K_2Cr_2O_7 \\ OH \end{matrix}$$

entsteht hier gemäss der Gleichung

$$\begin{matrix} OH \\ OXOK \\ OSO_2.OK + H_2O \end{matrix} = \begin{matrix} OH \\ OXOH + K_2SO_4 \\ OH \end{matrix}$$

neutrales Sulfat und Phosphorsäure bez. Arsensäure.

Dass in der wässrigen Lösung dieser Kondensationsprodukte von saurem Sulfat und Arsenat bez. Phosphat nicht mehr die ursprüngliche Verbindung vorhanden ist, geht klar aus ihrem

Verhalten bei der Dialyse

hervor.

1) $2(NH_4)_2O, As_2O_5, 2SO_3 + 3aq$

$As_2O_5 : SO_3 = 1 : 2$

a) Im Dialysator:

10 gr. in Wasser gelöst ergaben nach vierstündigem Stehen in 50 ccm. der diffundierten Lösung:

0.3043 gr. $Mg_2As_2O_7 = 0.2257$ gr. As_2O_5
0.5198 gr. $BaSO_4 = 0.1784$ gr. SO_3

Also $As_2O_5 : SO_3 = 0.981 : 2{,}23 = 1 : 2.27$ und nicht wie 1 : 2

Nach vierzehnstündiger weiterer Diffusion in derselben Menge:

0.4443 gr. $Mg_2As_2O_7 = 0.3296$ gr. As_2O_5
0.4761 gr. $BaSO_4 = 0.1634$ gr. SO_3

Also $As_2O_5 : SO_3 = 0.138 : 0.204 = 1 : 1.44$ und nicht wie 1 : 2

Es diffundiert also zunächst mehr Sulfat als Arsenat.

b) Dasselbe Verhalten wird auch beim

Aufsteigen der Salzlösung in Filtrierpapier,

was genau nach den von Emil Fischer und Eduard Schmidmer gemachten Angaben[1] untersucht wurde, bemerkt.

Eine 70 cm. lange Glasröhre wurde mit fünf 10 cm. langen, 6—7 gr. wiegenden, cylindrischen Rollen von ganz reinem Filtrierpapier, welche ziemlich fest gedreht und sowohl mit der Glaswand als auch untereinander in Verbindung standen, gefüllt. 10 gr. Substanz in 50 ccm. Wasser gelöst. Dauer des Versuches 80 Stunden. Die Flüssigkeit war bis in die vierte Rolle gestiegen.

Gefunden in der 2. Rolle:

0.1348 gr. $BaSO_4$ = 0.0462 gr. SO_3

0.0890 gr. $Mg_2As_2O_7$ = 0.0660 gr. As_2O_5

Also $As_2O_5 : SO_3 = 0.287 : 0.577 = 1 : 2.01$ und nicht wie 1 : 2

Gefunden in der 3. Rolle:

0.0650 gr. $Mg_2As_2O_7$ = 0.0482 gr. As_2O_5

0.1038 gr. $BaSO_4$ = 0.0352 gr. SO_3

Verhältnis:

$As_2O_5 : SO_3 = 0.209 : 0.441 = 1 : 2.01$ statt 1 : 2

Auch steigt also entsprechend der Dialyse das Sulfat schneller empor, als das Arsenat.

2) $2K_2O, P_2O_5, 2SO_3 + 3aq$

$P_2O_5 : SO_3 = 1 : 2$

---

[1] Liebigs Annal. 1893.

a) Dialyse

1) 15 gr. des Salzes, ungefähr in 250 ccm. Wasser gelöst, ergaben nach fünfstündigem Stehen in je 100 ccm. der diffundierten Lösung:

0.2879 gr. $Mg_2P_2O_7$=0.1841 gr. P_2O_5
0.8413 gr. $BaSO_4$ =0.2882 gr. SO_3

Es verhält sich also:

P_2O_5 : SO_3=0.128 : 0.361=1 : 3 statt wie 1 : 2.

Nach weiterem vierzehnstündigem Stehen wurden in 100 ccm. gefunden:

0.4533 gr. $Mg_2P_2O_7$=0.3081 gr. P_2O_5
0.8898 gr. $BaSO_4$ =0.3054 gr. SO_3

Verhältnis von

P_2O_5 : SO_3=217 : 381=1 : 1.8 statt wie 1 : 2

2) Nach dreistündigem Stehen, in 100 ccm. gefunden:

0.3910 gr. $Mg_2P_2O_7$=0.2501 gr. P_2O_5
1.009 gr. $BaSO_4$ =0.3779 gr. SO_3

Verhältnis:

P_2O_5 : SO_3=0.1761 : 0.4724=1 : 2.46 statt wie 1 : 2

sodann nach zehnstündigem Stehen:

0.2259 gr. $Mg_2P_2O_7$=0.1447 gr. P_2O_5
0.5132 gr. $BaSO_4$ =0.1716 gr. SO_3
Also P_2O_5 : SO_3=1 : 2.16 statt 1 : 2

b) Diffusion in Röhren.

α) 8 gr. Substanz in 50 ccm. Wasser gelöst. Dauer des Versuches 80 Stunden. Die Lösung war bis in die vierte Rolle gestiegen:

Gefunden in der 2. Rolle:

0.4578 gr. $BaSO_4$ = 0.1571 gr. SO_3
0.1992 gr. $Mg_2P_2O_7$= 0.1274 gr. P_2O_5

Verhältnis:

P_2O_5 : SO_3=0.897 : 1.812=1 : 2.02 statt wie 1 : 2

β) 20 gr. Substanz in 120 ccm. Wasser gelöst. Dauer

des Versuches 100 Stunden. Die Lösung war bis in die fünfte Rolle gestiegen.

Gefunden in der 3. Rolle:

0.1030 gr. $Mg_2P_2O_7$=0.0658 gr. P_2O_5
0.2375 gr. $BaSO_4$ =0.0814 gr. SO_3

Verhältnis von

$P_2O_5 : SO_3$=0.463 : 1.017=1 : 2.19 statt wie 1 : 2.

Gefunden in der 4. Rolle:

0.2023 gr. $BaSO_4$ =0.06944 gr. SO_3
0.0821 gr. $Mg_2P_2O_7$=0.0523 gr. P_2O_5

Verhältnis von

$P_2O_5 : SO_3$=0.368 : 0.868=1 : 2.35 statt wie 1 : 2.

Auch hier steigt also bei beiden Arten von Versuchen das Sulfat schneller als das Phosphat empor.

3) $2(NH_4)_2O, P_2O_5, 2SO_3+3aq$

$P_2O_5 : SO_3$=1 : 2

Dialyse

1) Nach vierstündigem Stehen wurde in der diffundierten Lösung in 100 ccm. gefunden:

0.1632 gr. $Mg_2P_2O_7$=0.1063 gr. P_2O_5
0.4000 gr. $BaSO_4$ =0.1373 gr. SO_3.

Also $P_2O_5 : SO_3$ = 0.734 : 1.716 = 1 : 2.33 statt 1:2.
Nach weiterem vierzehnstündigem Stehen:

0.1670 gr. $Mg_2P_2O_7$=0.1068 gr. P_2O_5
0.3220 gr. $BaSO_4$ =0.1105 gr. SO_3.

Also $P_2O_5 : SO_3$=0.752 : 1.381=1 : 83 statt 1 : 2.

2. Nach vier Stunden in 100 ccm. gefunden:

0.1894 gr. $Mg_2P_2O_7$=0.1211 gr. P_2O_5
0.4700 gr. $BaSO_4$ =0.1613 gr. SO_3

Also $P_2O_5 : SO_3$=0.853 : 2.016=1 : 2.34 statt wie 1 : 2; nach weiteren 10 Stunden:

0.1311 gr. $Mg_2P_2O_7$=0.0838 gr. P_2O_5
0.2135 gr. $BaSO_4$ =0.0732 gr. SO_3

Also $P_2O_5 : SO_3 = 1 : 1.7$ statt $1 : 2$.

Das Sulfat diffundiert also auch hier schneller, als das Phosphat.

VI. Teil.

Aus den Erörterungen der drei letzten Abschnitte geht hervor, dass, ebenso wie die Chromsäure, auch die Schwefelsäure im Stande ist bei Gegenwart von Basis mit Phosphorsäure und Arsensäure zusammenzutreten, dass ferner die erhaltenen Verbindungen wieder einfacher zusammengesetzt sind, als die bereits relativ einfachen Chromate und dass dies in der That mit der Grösse des Atomgewichts im Zusammenhang zu stehen scheint.

Nach den bisherigen Erfahrungen mussten gerade nur die schwach sauren Säureanhydride metallischer Elemente, wie Wolframsäure und Molybdänsäure befähigt erscheinen, sog. „komplexe“ Verbindungen zu bilden:

Durch den als möglich nachgewiesenen Ersatz jener durch die sauren Trioxyde des Chroms und vor allen Dingen des Schwefels — ist die Richtigkeit der von Friedheim ausgesprochenen und zum Ausgangspunkt dieser Versuche gemachten Behauptung, dass „sämtliche mehrbasischen Säuren, bez. die Salze solcher, Kondensationsprodukte oder Doppelsalze bilden“, für Chromsäure und Schwefelsäure bewiesen.

Damit wäre die in den Eingangsworten dieser Arbeit gestellte Aufgabe als gelöst anzusehen, wenn nicht die folgenden Umstände noch zu einer Ausdehnung derselben anregen würden:

Wie Schwefel in der VI. Gruppe des periodischen Systems dem Chrom und Molybdän gegenüber steht, befindet sich Stickstoff in der V. Gruppe gegenüber Phosphor und Arsen: Wenn es nun gelingen würde in den zuletzt beschriebenen Verbindungen, welche P_2O_5 und As_2O_5 einerseits, SO_3 andererseits enthalten, die ersteren durch N_2O_5 zu ersetzen, so wäre überhaupt jedes der Säureanhydride, welches bis jetzt in den sog. komplexen Verbindungen als Bestandteil aufgetreten ist, entfernt, und damit ein weiterer Schritt gethan, diese Körper ihres ungewöhnlichen Charakters zu entkleiden! In der That ist Nichts leichter, als

Verbindungen,

die Salpetersäure und Schwefelsäure enthalten,

herzustellen:

In der Litteratur befindet sich bereits ein Hinweis auf die Existenz einer derartigen Verbindung.

Es heisst in Gmelin Kraut (II, 1, 96):

„Schwefelsaures Kali mit Salpetersäure?

Die Lösung von gesättigtem schwefelsaurem Kali in warmer Salpetersäure liefert zuerst einige Krystalle von gewässertem halbgesättigtem schwefelsaurem Kali und von Salpeter, dann schiefe Säulen von 2.381 spec. Gew.; bei 150° schmelzend, 39.23 K_2O, 33.29 SO_3, 27.47 $H.O.NO_2$ haltend, also der Formel $K_2.O_2.SO_2$, $H.O.NO_2$ entsprechend. (Rechn. 39.71, 26.55). Jacquelain (Annal. chim. phys. 70. 317)".

Der ausgedrückte Zweifel an der Existenz dieser Verbindung ist sofort zu beseitigen, wenn man das Wasserstoffatom der dort angenommenen Salpetersäure mit einem der Kaliatome des Sulfats vertauscht.

Man hat dann statt $K_2SO_4+HNO_3$:$KHSO_4+KNO_3$ d. h. einen Körper, der vollständig analog den oben beschriebenen

$$RH_2XO_4+RHSO_4$$

wäre.

Verfährt man ganz ebenso wie bei der Darstellung derselben lässt man also

(Versuch XXI)

1 Mol. H_2SO_4 und 2 Mol. KNO_3

auf einander einwirken, so gelingt es nun leicht beim allmählichen Verdunsten der gemischten, verdünnten Lösungen zuerst unverändertes Kaliumnitrat, sodann den von Jacquelain beschriebenen gleichende Krystalle[1] zu erhalten, deren Analyse — die Salpetersäure wurde in alkalischer Lösung durch Zink-Eisen zu Ammoniak reduciert — die folgenden Werte ergab[2]:

				Mittel
0.7533 gr. Sub.	g. 0.5515 gr.	K_2SO_4	$=39.53\%K_2O$	39.66%
1.2365 gr. „	„ 0.9112 gr.	„	$=39.80\%$ „	
0.8585 gr. „	„ 0.8631 gr.	$BaSO_4$	$=34.51\%SO_3$	34.30%
0.6877 gr. „	„ 0.6822 gr.	„	$=34.03\%$ „	
1.0403 gr. „	„ 1.0450 gr.	„	$=34.48\%$ „	
0.7675 gr. „	„ 0.7628 gr.	„	$=34.11\%$ „	
0.6992 gr. „	„ 0.7000 gr.	„	$=34.39\%$ „	
0.9370 gr. „	„ 0.3736 gr.	Pt	$=22.14\%N_2O_5$	22.12%
0.7321 gr. „	„ 0.2895 gr.	„	$=22.10\%$ „	
aus der Differenz H_2O =				3.92%
				100.00

Es verhalten sich demnach:

$$K_2O : N_2O_5 : SO_3 : H_2O$$
$$0.4219 : 0.2047 : 0.4287 : 0.2177$$
$$2 : 1 : 2 : 1$$

---

[1] Annal. chim. phys. 70. 317.

[2] Das specifische Gewicht wurde in Benzol bei der Temperatur von 22° zu 2.30 bestimmt. Nach Jacquelain 2.381.

Berechnet:	Gefunden:				
	I	II	III	IV	V
$2K_2O$	39.66%	39.53%	39.80%		
N_2O_5	22.78%	22.14%	22.10%		
$2SO_3$	33.75%	34.51%	34.03%	34.48%	34.11%	34.39%
H_2O	3.79%	3.82%	4.07%		
	100.00	100.00	100.00		

Die Analysenergebnisse führen zu der Jacquelainschen Formel $K_2SO_4+HNO_3$ oder zu derjenigen $KHSO_4+KNO_3$.

Bevor dieselben diskutiert werden, sei erwähnt, dass durch

Versuch XXII

Einwirkung von 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. NH_4NO_3

die entsprechende Ammoniumverbindung in äusserlich gleichen, an der Luft jedoch sofort zerfliessenden Krystallen, aus 160 gr. Ammoniumnitrat und 98 gr. Schwefelsäure, erhalten wurde.

Wegen der Zerfliesslichkeit musste das Salz bei Luftabschluss gewogen und in aliquoten Teilen die einzelnen Komponenten ermittelt werden:

Angewendete Substanz 3.9430 gr. auf 250 ccm. verdünnt.

50 ccm. geben 0.7746 gr. Pt $=26.22\%(NH_4)_2O$
25 ccm. „ 0.3878 gr. „ $=26.30\%$ „
„ „ „ 0.5908 gr. „
nach Abzug des $(NH_4)_2O=27.68\%N_2O_5$
„ ccm. geben 0.4750 gr. $BaSO_4=41.38\%SO_3$
„ „ „ 0.4754 gr. „ $=41.40\%$ „
aus der Differenz $H_2O=4.87\%H_2O$
100.00

Es verhalten sich also

$(NH_4)_2O$	:	N_2O_5	:	SO_3	:	H_2O
0.5053	:	0.2562	:	0.5198	:	0.2483
2	:	1	:	2	:	1

	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
$2(NH_4)_2O$	26.66%	26.22%	26.30%
N_2O_5	27.69%	27.68%	27.68%
$2SO_3$	41.02%	41.38%	41.40%
H_2O	4.63%	4.72%	4.62%
	100.00	100.00	100.00.

Also auch hier liegt die Verbindung $(NH_4)_2SO_4 + HNO_3$ oder $NH_4HSO_4 + NH_4NO_3$ vor, und es ist gewiss nicht ohne Interesse einen Reaktionsverlauf, der sonst durch die Gleichung

$$2RNO_3 + H_2SO_4 = R_2SO_4 + 2HNO_3$$

ausgedrückt wird, sich in verdünnten Lösungen gänzlich anders vollziehen zu sehen.

Zur Entscheidung der Frage, welche der angegebenen Formeln für diese Verbindungen richtig ist, eignet sich die Ammoniumverbindung wegen ihrer grossen Zerfliesslichkeit nicht, wohl aber gelingt es durch das

Verhalten der Kaliverbindung bei erhöhter Temperatur

Folgendes festzustellen:

Bis 140° entweicht kein Wasser, bei dieser Temperatur 1% und bei 180° 3.40%, d. h. der ganze Wassergehalt, ohne dass Salpetersäure fortgeht.

Nun verliert $KHSO_4$ erst bei 300° Wasser, Kaliumnitrat ist wasserfrei, es muss also in der Verbindung die Hydoxylgruppe anders gebunden sein, als in $KHSO_4$, d. h. die Formel derselben nicht $KHSO_4 + KNO_3$ oder $K_2SO_4 + HNO_3$, sondern:

$$\begin{array}{c} OSO_2.OK \\ ONOH \\ OK \end{array}$$

und die der Ammoniumverbindung:

$$\begin{matrix} OSO_2.ONH_4 \\ ONOH \\ ONH_4 \end{matrix}$$

sein!

Sie sind als Kondensationsprodukte von dem hypothetischen

$$ON\overset{(OH)_2}{OR}$$

mit saurem Sulfat aufzufassen, entsprächen also vollkommen den beschriebenen phosphorsäure- und arsensäurehaltigen Körpern

$$\begin{matrix} OSO_2.OR \\ OPOH \\ OR \end{matrix}$$

Wie diese sich beim Umkrystallisieren in neutrales Sulfat und Phosphorsäure bez. Arsensäure zersetzen, so jene gemäss der Gleichung

$$\begin{matrix} OSO_2.OR \\ ONOH \\ OR \end{matrix} = O_2N.OH + RO.SO_2.OR,$$

wie schon Jacquelain beobachtete, in neutrales Sulfat und Salpetersäure.

Dass in der wässrigen Lösung der Verbindung wieder die getrennten Bestandteile vorliegen, geht aus dem

Verhalten bei der Dialyse

hervor.

20 gr. der Kaliverbindug in Wasser gelöst ergaben nach 10 Stunden in aliquoten Teilen des diffundierten Teils:

0.9430 gr. Pt = 0.5436 gr. N_2O_5
2.2212 gr. $BaSO_4$ = 0.7625 gr. SO_3

Also $N_2O_5 : SO_3 = 0.5033 : 0.953 = 1 : 1.89$ statt 1 : 2 und nach 26 Stunden:

0.4940 gr. Pt $=0.2730$ gr. N_2O_5
1.0972 gr. $BaSO_4=0.3766$ gr. SO_3

Also $N_2O_5 : SO_3=0.252 : 0.407=1 : 1.61$ statt 1 : 2.

Es diffundiert also das Nitrat schneller als das Sulfat, was auch durch

Aufsteigen in Filtrierpapier

bewiesen wurde.

10 gr. Substanz in 75 ccm. Wasser gelöst. Dauer des Versuches 90 Stunden. Die Flüssigkeit war bis in die fünfte Rolle gestiegen.

Gefunden in der 3. Rolle:
0.2112 gr. Pt $=0.1169$ gr. N_2O_5
0.3689 gr. $BaSO_4=0.1266$ gr. SO_3

Verhältnis von

$N_2O_5 : SO_3=0.1082 : 0.1583=1 : 1.46$ statt 1 : 2.

Mit den „Nitratosulfaten“ sind den beschriebenen phosphorsäure- und arsensäurehaltigen entsprechende Körper aufgefunden und somit das gesteckte Ziel erreicht worden.

Es bleibt noch hervorzuheben, dass diesen die längst bekannte[1] von Marignac ihrer wahren Zusammensetzung nach erkannte Verbindung $2K_2O, H_2O, J_2O_5, 2SO_3$ oder $2KJO_3+2KHSO_4$ vollständig entspricht!

Blomstrand betrachtet diesen Körper als entstanden nach der Gleichung:

$$KOJO.O+HO.SO_2.OK=\begin{matrix}KOJO\\OH\end{matrix}\begin{matrix}OSO_2.OK\\\\\end{matrix}$$

giebt ihm also die den Nitratosulfaten ganz analoge Zusammensetzung, aber der Sinn, den er dieser Formel giebt, ist ein anderer:

[1] Gmelin Kraut II, 1, 67.

Sie soll bei ihm ausdrücken, dass in dem Körper das Kaliumsalz einer dreiatomigen und zweibasischen Säure von folgender Konstitution:

$$\begin{matrix} & OSO_2.OH \\ HOJO & \\ & OH \end{matrix}$$

vorliegt.

Wie ersichtlich ist dieser Standpunkt ein gänzlich von dem oben entwickelten verschiedener.

Wie die von Friedheim entwickelte Auffassung der sog. komplexen Verbindungen als Kondensationsprodukte sich, wie nachgewiesen, für die in dieser Abhandlung beschriebenen neu aufgefundenen Verbindungen in konsequenter Weise zur Durchführung bringen lässt, so gilt sie jedenfalls auch für das Jodatosulfat, doch ist hier nicht der Ort auf diesen Unterschied der Auffassung weiter einzugehen, und sei nur zum Schlusse folgendes hervorgehoben:

Ein Vergleich der drei Körper

$$\begin{matrix} KH_2PO_4 + KHSO_4 \\ KNO_3 \quad + KHSO_4 \\ KJO_3 \quad + KHSO_4 \end{matrix}$$

zeigt einen gewiss interessanten Uebergang von der V. zu der VII. Gruppe des periodischen Systems der Elemente! Das Jod, welches wegen seines Oxydes J_2O_7, sich in der letzteren befindet, entspricht in dem Oxyd J_2O_5 vollständig den in der V. Gruppe befindlichen Oxyden, verhält sich also wie die Phosphorsäure, worauf schon Blomstrand wiederholt hingewiesen hat.

Ein fortgesetztes Studium hierhergehörender Körper wird fraglos nicht unwichtige Gesichtspunkte für die Beurteilung der gegenseitigen Beziehungen der Elemente,

d. h. für den weiteren Ausbau des periodischen Systems derselben geben!

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1892/93 und im Sommersemester 1893 im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium, Berlin N., angefertigt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocenten Dr. C. Friedheim für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir in liebenswürdigster Weise zu teil gewordene stete Unterstützung und den zu jeder Zeit bereitwilligst erteilten Rat meinen innigsten Dank auszusprechen. Zugleich ergreife ich mit Freude die Gelegenheit, um meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. A. Rosenheim, für die freundlichste Anteilnahme an den Fortschritten meiner Studien aufs tiefste zu danken.

Thesen.

I.

Die Odlingsche Formel giebt über die Konstitution des Chlorkalks keine genügende Aufklärung.

II.

Die eigentlichen Gährungserscheinungen sind physiologische Vorgänge.

III.

Die Bildung von Hydrazonen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Aldehyde oder Ketone beruht nicht auf der intermediären Entstehung von Nitrosaminen.

Vita.

Natus sum Israel Mozkin Browariis, quod oppidum in Russia situm est, ante diem septimum idus Januarias MDCCCLXX patre Chaim, matre Malka e gente Halperin. Religioni addictus sum mosaicae. Postquam per octo annos studiis gymnasii me dedidi, Berolinum profectus ab anno MDCCCXC per sex semestria civis almae matris Fridericae Guilelmae Berolinensis fui, ubi rebus philosophicis, physicis, maxime chemicis operam dedi.

Docuerunt me viri praeclarissimi: Dilthey, du Bois-Reymond, Dernburg, Fischer, Friedheim, Gabriel, de Gizycki, A. W. v. Hofmann(†), Kundt, Landolt, Liebermann, Pinner, Planck, de Treitschke, Zeller, Wichelhaus.

Quibus praeceptoribus optime de me meritis gratias ago quam maximas.